

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

Hornicko – geologická fakulta

Institut environmentálního inženýrství

MOŽNOST VYUŽITÍ PECEK MERUNĚK
PRO ODSTRANĚNÍ ŠESTIMOCNÉHO
CHROMU Z VODNÉHO PROSTŘEDÍ
THE POSSIBILITY OF USING APRICOT
SEEDS FOR REMOVAL OF HEXAVALENT
CHROMIUM FOR AQUEOUS
ENVIRONMENTS

Diplomová práce

Autor:

Bc. Martin Rajnoch

Vedoucí bakalářské práce:

Mgr. Eva Pertile, Ph.D.

Ostrava 2014

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Martin Rajnoch**
Studijní program: N2102 Nerostné suroviny
Studijní obor: 3904T005 Environmentální inženýrství
Téma: **Možnost využití pecek meruněk pro odstranění šestimocného chromu z vodného prostředí**
The Possibility of Using Apricot Seeds for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Environments

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl diplomové práce
2. Současný stav řešené problematiky
3. Experimentální část
 - 3.1. Metodika odběru a úpravy vzorku
 - 3.2. Metodika analýzy
 - 3.3. Metodika hodnocení
4. Výsledky a diskuse
5. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

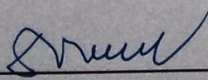
1. Volesky, B.: Biosorption and me. *Water research*, vol. 41, no. 18, 2007, 4017–4029 s.
2. Amit Bhatnagara, Mika Sillanpääb: Utilization of Agro-Industrial and Municipal Waste Materials as Potential Adsorbents for Water Treatment—A Review. *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 277–296.
3. Kondapalli Srividya, Kaustubha Mohanty. Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by *Catla catla* scales: Equilibrium and Kinetics Studies. *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 666–673.

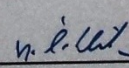
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Eva Pertile, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2013
Datum odevzdání: 30.04.2014




prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.
vedoucí institutu

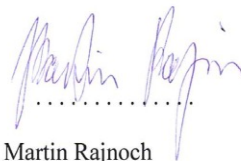

prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.
děkan fakulty

Prohlášení

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne

30. 4. 2014



Bc. Martin Rajnoch

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěl moc poděkovat Mgr. Evě Pertile, Ph.D, která byla nesmírně trpělivá, ochotná a vždy mi odborně poradila při zpracovávání mé diplomové práce. A rovněž ji chci poděkovat za cenné rady a odborné vedení při zpracování této diplomové práce.

ANOTACE

Diplomová práce se zabývá biosorpací, jejím mechanismem a modelováním, dále problematikou Cr (VI) ve vodném prostředí a v neposlední řadě také aplikací ovlivňovacích mechanismů biosorpce mezi které patří hodnota pH, zrnitost a úprava vzorku biosorbentu - pecek meruněk (*Prunus armeniaca*). Pro popis termodynamických dějů byly použity veličiny: změna Gibbsovy energie, změna entropie a entalpie. U studovaného biosorbentu probíhala biosorpce exotermně, spontánně a samovolně. Vliv pH na sorpční vlastnosti biosorbentu, zrnitosti a chemické úpravě vůči neupravenému vzorku byly prokázány, včetně biosorpčních vlastností biosorbentu. Výsledný optimální vzorek o zrnitostní frakci $> 0,5$ mm, který byl aktivován kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ po dobu 15 min. Následně byl modelován pomocí Langmuirovi a Freundlichovi adsorpční izoterm.

Klíčová slova: biosorbent, biosorpce, mechanismy biosorpce, Cr (VI), termodynamika

ANNOTATION

This thesis deals with biosorption, its mechanisms and modeling, as well as issues of Cr (VI) in an aqueous environment and, last but not least, the application of influencing biosorption mechanisms including pH, particle size and sample preparation biosorbents - apricot pits (*Prunus armeniaca*). For a description of thermodynamic processes have been used variables: change in Gibbs free energy, enthalpy and entropy change. For the studied biosorbents biosorption proceeded exothermically, spontaneously and spontaneously. Effect of pH on the sorption properties of biosorbents, grain size and chemical treatment relative to the untreated sample were detected, including biosorption properties biosorbents. Optimum sample is of the grain size $> 0,5$ mm, which was activated with hydrochloric acid of 2.0 mol l^{-1} for 15 min. He was then modeled using the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms.

Keywords: biosorbents, biosorption, biosorption mechanisms, Cr (VI), thermodynamics

Seznam zkratek

Al	hliník (latinsky <i>Aluminium</i>)
$\mu\text{g l}^{-1}$	mikrogramy na kilogram
c_f	vstupní koncentrace kovu
c_i	výstupní, nebo-li rovnovážná koncentrace kovu
c_s	koncentrace biosorbentu
C_{90}	hodnota ukazatele vody, pravděpodobnost nepřekročení, u rozpuštěného kyslíku překročení, 90%
EDS	elektronová disperzní spektroskopie
EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí - Environmental Protection Agency
g l^{-1}	gram na litr
g m^{-2}	gram na metr čtverečný
g	gram
IARC	The Interantional Agency for Research on Cancer, Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	joule na mol a kelvin
K	Kelvin
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	dichroman draselný
kJ mol^{-1}	kilojoule na mol
kJ	kilojoule
ln	přirozený logaritmus
log	dekadický logaritmus
mg g^{-1}	miligram na gram
mg kg^{-1}	miligramy na kilogram
mg l^{-1}	miligram na litr
nm	nanometry

NPK-P	nejvyšší přípustná koncentrace chemické látky nebo prachu v pracovním ovzduší látek
p.a.	pro analýzu, označení chemikálie pro analytické účely
PEL	přípustný expoziční limit chemické látky nebo prachu v pracovním ovzduší látek
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů
q	adsorpční kapacita
q_{max}	maximální adsorpční kapacita
Si	křemík (latinsky <i>Silicium</i>)
t	tuny
T	termodynamická teplota
WHO	Světová zdravotnická organizace - World Health Organization
X-ray	rentgenové paprsky
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Obsah

1	ÚVOD A CÍL PRÁCE.....	1
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	4
3	BIOSORPCE	10
3.1	Mechanismus.....	11
3.2	Modelování procesu	14
3.2.1	Kinetické modely	15
3.2.2	Rovnovážné modely	15
3.3	Ovlivňující faktory	18
3.4	Biosorbent	20
3.4.1	Charakteristika zvoleného biosorbentu.....	22
4	CHROM.....	25
4.1	Použití	25
4.2	Zdravotní účinky	26
4.3	Chrom ve vodném prostředí.....	27
4.4	Metody odstranění.....	28
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
5.1	Metodika odběru a úpravy vzorku	31
5.1.1	Zrnitostní úprava.....	31
5.1.2	Tepelná a chemická úprava.....	32
5.2	Metodika studia termodynamiky.....	34
5.3	Metodika stanovení hodnoty pH	35
5.4	Metodika studia rovnováhy.....	36
5.5	Metodika stanovení Cr (VI) spektrofotometrem.....	37
5.6	Metodika hodnocení.....	38
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	40
6.1	Vliv zrnitostní úpravy na biosorpci.....	40
6.2	Termodynamika	42
6.3	Vliv hodnoty pH na biosorbci	43
6.4	Rovnovážný mechanismus.....	44
7	ZÁVĚR	48
	Seznam použité literatury	50
	Seznam tabulek.....	65
	Seznam obrázků.....	65

1 ÚVOD A CÍL PRÁCE

Znečištění životního prostředí v důsledku těžkých kovů v ovzduší, půdě a vodě je hlavním celosvětovým problémem. Těžké kovy nemohou být znehodnoceny nebo zničeny, jsou právě persistentní ve všech složkách prostředí. Snížení přítomnosti těchto kovů v odpadní vodě před jejich vypouštěním do řek a potoků, na přípustnou mez, je velmi důležité nejen pro životní prostředí, ale v neposlední řadě i pro lidské zdraví.

Toxické kovy totiž nejsou metabolicky odbouratelné a jejich nahromadění v živých tkáních může velmi vážně ohrozit zdraví nebo přivodit i smrt. Jsou nebezpečné hlavně v jejich vlastním koloběhu, jako je například rozpuštění v odpadní vodě, následně se dostanou do vod povrchových, kde se kumulují a tak se dostanou až do potravního řetězce. Ve svém konečném důsledku mohou pak přímo migrovat do bezprostředního okolí veřejnosti. Kovy, které prosakují do podzemní vody, mohou kontaminovat studny a následně tak poškodit spotřebitele, který ji používá jako zdroj pitné vody. Znečištění vzniklé z umělých zdrojů může velmi jednoduše dát vzniknout podmínkám zvýšeného obsahu kovů, který by následně mohly určitým způsobem vést ke katastrofálním účinkům na zvířatech a lidech. Také chrom Cr (VI), který je předmětem mé závěrečné práce, konkrétně možnost jeho alternativního odstranění z vodního prostředí, lze rovněž do této skupiny zařadit.

Je velmi důležité uvědomit, že člověk využívá světové nerostné bohatství. Jeho činnost spolu s technologickými aktivitami mají za následek lokalizaci a následné uvolnění, rozptýlení chemikálií, zejména kovových prvků, které byly uvedeny do životního prostředí v množstvích a koncentracích, často až velmi extrémních.

V současné době je víceméně zájem o podzemní vody zaměřen na dodávky vody. K přesunu zájmu došlo v oblasti jakosti podzemní vody, kde je rezervoár sladké vody nacházející se pod povrchem, postupně snižován, díky činnosti člověka. Tyto skutečnosti vedou ke zvýšení nároků na zásobování pitnou vodou, zejména ve venkovských oblastech, norem týkajících se kvality vody, nicméně i tak je kontaminace podzemní vody často nezjištěna. Proto je pochopení pohybu vody, včetně jejich nečistot do zvodnělých vrstev, porézních a propustných typů geologické formace, vody, velmi důležitá. Zaměření se na anorganické kontaminanty, konkrétně těžké kovy, které jsou toxické a představují

velkou zdravotní a environmentální zátěž ve velmi malých koncentracích, je velmi důležité.

Některé kovy mohou být odstraněny částečně iontovou výměnou se složkami půdy, než se dostanou z podzemní vody, ale i tak je nebezpečí kontaminace stále vysoké, neboť pohyb těžkých kovů ve zvodnělých vrstvách závisí na tom, jak těžké kovy působí ve vodném prostředí. Tyto úvahy zahrnují pH, hydrolýzu, redoxní potenciál a v neposlední řadě i tvorbu komplexů. Tímto krokem ke zlepšení je právě sorbční způsob, vzhledem k jeho účinnosti ve vodném prostředí. [1]

Ve své diplomové práci se zabývám studiem likvidace Cr (VI) z vodného prostředí, pomocí odpadního materiálu pecek meruněk (*Prunus armeniaca*), jakožto možného a velmi účinného biosorbentu. V teoretické části se zabývám aktuálně řešenou problematikou a možnostmi využití komerčních metod k odstranění Cr (VI), včetně jejich výhod a nevýhod. Dále popisuji proces biosorpce jako alternativu mající velké výhody oproti komerčním metodám, poté se zaměřuji na faktory ovlivnění tohoto procesu, jeho mechanismy a v neposlední řadě také charakteristikou izoterem, které jsou jedním z cílů mé diplomové práce. Taktéž problematika Cr (VI), jeho základní a hlavně ucelená charakteristika je součástí mé práce.

V experimentální části se věnuji studiu termodynamiky procesu biosorpce, vztaženou na Cr (VI). Následně se věnuji úpravě biosorbentu, zejména aplikováním optimální zrnitostní frakce a úpravou hodnoty pH modelového roztoku. Veškeré naměřené výsledky jsou uvedené v grafech, které jsou vždy následně okomentovány, včetně průběhu děje.

Cílem diplomové práce je:

- 1.) Obecný popis biosorpce, možnosti ovlivnění a charakteristika zvoleného biosorbentu – pecky meruněk (*Prunus armeniaca*).
- 2.) Studium biosorpčního procesu z hlediska kinetiky studovaného biosorbentu o zrnitostních třídách 1 - 2 mm, 1 - 0,5 mm a >0,5 mm s rozdílnou aktivační dobou.
- 3.) Studium optimálních hodnot pH modelového roztoku a studium jejího vlivu na biosorpce.
- 4.) Na základě výše uvedených výsledků vybrat nejvhodnější úpravu biosorbentu.
- 5.) Modelace adsorpčních izoterm a srovnání obou modelů

- 6.) Vyhodnocení a shrnutí zjištěných informací a navržnutí postupů pro reálné uvedení biosorbentu v praxi

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Miliony lidí na celém světě trpí nedostatkem čerstvé a pitné vody a není neobvyklé, že voda je zdrojem života a energie. Populační expanze, neplánovaná urbanizace a rychlé tempo industrializace přispěly k velkému znečištění vody, včetně půdy. Mezi hlavní zdroje znečištění ve vodě patří neupravené toxické a hygienické průmyslové odpady, dále pak průmyslové odpadní vody a odtok ze zemědělských oblastí. Tyto znečišťující látky jsou navíc toxické pro vodní organismy a mohou způsobit u přírodní vody nevhodnost k použití jako zdroje pitné vody. Velký rozvoj v oblasti monitorování stavu technologie a moderních analytických metodách, došlo ke snížení koncentrace těchto látek na mez přijatelnosti. Toto souvisí i se zavedením mnohem přísnějších předpisů a zákonů v mnoha zemích, kde je pozorována přítomnost těchto látek ve vodě. Správné zacházení s průmyslovými odpadními vodami před jejich vypouštěním do přírodních vodních útvarů, které obsahují čistou vodu, je více než důležité. Proto vzhledem ke stoupajícímu významu kontroly znečištění vody, byla vyvinuta řada technologií. [2]

Je velmi důležité průběžně kontrolovat kvalitu pitné vody, neboť využívání vody pro průmyslové účely, neustále roste. S tímto souvisí i zvažování mnoha faktorů pro úpravu vody. Mezi tyto faktory patří spolehlivost technologických zařízení, prostor pro výstavbu zařízení na zpracování odpadů, omezení nakládání s odpady, provozní náklady a v neposlední řadě i konečná kvalita vody. Proto čištění odpadní vody vyžaduje jak fyzikální a chemické, tak i biologické procesy. Mezi tyto procesy patří tyto:

- **Pěnová flotace** – jedná se o složitý proces spočívající v separaci na základě povrchových vlastností, například minerálních částic. Celkový flotační systém se skládá z pásma drti a zóny pěny. Úloha pěny má zásadní význam, neboť jsou zde částice transportovány mimo buňku. Uvnitř pěny dochází k důležitým dílčím procesům, jako je odvodnění, oddělení a opětovné spojování částic. Ačkoliv jsou všechny tyto procesy dílčí, kooperují, aby pěna hrála nezastupitelnou roli při určování stupně a zotavení z buňky. [3] [4]
- **Výměna iontů** – metoda spočívá v reaktivitě, kde menší nabitě organické molekuly, se nejprve odstraní iontovou výměnou ze surové vody. Reaktivita je ovlivněna molekulární strukturou látky, kde například skupiny (fenolové, etherové, esterové a ketonové) se chovají jako záporně nabitě koloidy nebo

aniontové polyelektrolyty, které mají povrchové aktivní vlastnosti, díky nimž mohou prostřednictvím svých aromaticky hydrofóbních a alifatických skupin komunikovat. [5]

- **Koagulace** – jedná se o metodu chemického srážení, kde tato technika využívá koagulantu, čímž vytváří tzv. vločky spojené s barvením materiálu. Následně se tyto tzv. vločky oddělí od vodného roztoku pomocí fyzikální sedimentace. [10]
- **Filtrace** – se používá jako metoda pro oddělení tuhých látek z kapalin, zasažených toxickými kovy. Výhodou metody je vysoká účinnost a jednoduchost pro odstranění kovů, nicméně i tak je závislá na hodnotě pH a počáteční koncentraci sledovaného kovu. [6]
- **Pokročilé oxidační procesy** - jakožto procesy slouží k odstranění kovů z roztoku za pomoci například O_3 , O_3/H_2O_2 , UV, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 a O_3 /UV/ H_2O_2 . Metoda je závislá na stechiometrickém koeficientu, optimálním poměru oxidantu / znečišťující látky a hodnotě pH. Mezi nejlepší patří ozonizace a UV procesy, které prokazují nejvyšší rychlost degradace kovů. [7]
- **Aerobní a anaerobní zpracování** je často nazýváno jako termofilní aerobní biologické čištění odpadních vod za použití syntetické odpadní vody, která obsahuje želatinu a alfa laktózu, jakožto zdroje organických složek. Je závislá na buněčné reaktivitě a buněčné činnosti, stejně tak jako na specifických požadavcích na údržbu, aby byl dodržen určitý buněčný výnos. [8], [9]
- **Elektrolýza** – metoda s použitím Ti/Pt a Ti/Pt/Ir elektrod se používá pro odstranění kovů a zejména NH_4^+ z odpadních vod jakožto alternativa k biologické nitrifikaci. Její nevýhodou je nedostatečná velikost zajištění kontaminujících látek z vod tak, aby byl splněn legislativní proces, a jsou rovněž závislé na množství H_2S ve vodách. [10]
- **Aktivovaný kal** – se používá zejména pro rozložení barviv a textilních chemických látek z vod jako alternativa biologické léčby. Za pomoci zvláštního organického flokulantu (Marwichec DEC), práškového aktivního uhlí (PAC), bentonitu, aktivovaného jílu a syntetického anorganického jílu (Macrosorb) se přidává do kalu. [11]
- **Mikrobiální redukce** – jedná se proces redukce Cr (VI) za pomoci biofilmu *Escherichia coli* a chitosanu jako adsorbentu z odpadních vod, ale jen jako EBCB model. [7] [12]

- **Adsorpce** je akumulace látky na rozhraní mezi dvěma fázemi, například pevná a plynná nebo pevná a kapalná. Látka hromadící se na tomto rozhraní se nazývá adsorbant. Pevná látka, na které dochází k adsorpci, je adsorbent. Tato definice je zajímavá tím, že byla navržena Bois-Reymond, ale do literatury byla zavedena až Kayserem. [13] [14]

Tyto metody mají své klady, ale i zápory, mezi hlavní negativa patří značné finanční náklady. Z výše uvedených technologií se jeví jako nejlepší adsorpce, neboť je to metoda, která se snadno ovládá a je jednoduchá pro realizaci. Mezi další výhody tohoto procesu nesporně patří možnost odstranění nebo redukování určitých typů znečišťujících látek, tedy v konečném spektru má tato metoda širší použitelnost pro kontrolu znečištění vody. [13]

V současné době je prokázáno, že **adsorpční proces** je jeden z nejlepších v oblasti technologie úpravy vody na celém světě. Za univerzální adsorbent je považováno aktivní uhlí, které je schopno odstranit různé druhy znečišťujících látek z vody. Nicméně používání aktivního uhlí je obvykle omezeno kvůli ekonomické nákladnosti celé technologie. V minulosti byly učiněny pokusy vyvinout levné adsorbenty využívající řadu agro-průmyslových a komunálních odpadních materiálů, které by byly atraktivní vzhledem k jejich přínosu spočívajícím ve snížení nákladů na nakládání s odpady, a tedy zároveň k ochraně životního prostředí. [14]

Skutečný adsorpční systém je založen na každém rozhraní, kde dochází k adsorpci. V případě konkrétního rozhraní, tedy pevné látky a plynu, může být adsorpce definována jako rovnovážná, pokud je adsorbent v kontaktu s objemovou fází a tzv. mezifázovou vrstvou. Vrstva se skládá z první oblasti části plynu v silovém poli na pevném povrchu a z druhé oblasti povrchové vrstvy pevné látky. Adsorpce se tím stává procesem, při kterém se molekuly hromadí v mezifázové vrstvě, kde dochází i k desorpci, což je opačný proces. Adsorpční a desorpční křivky se vzájemně liší. Materiál ve stavu adsorbovaném se nazývá adsorbant, nicméně pokud je v objemové fázi plynu předtímto, než je adsorbován, nazývá se adsorpční. Pronikání adsorbovaných molekul do hromadné pevné fáze se určuje jako adsorpce. Pojem sorpce, který úzce souvisí s pojmy jako je sorbent, sorbát, sorpční je používán k označení jak adsorpce a absorpce, pokud se oba vyskytují současně nebo je nelze odlišit. Základním konceptem v adsorpční vědě jsou adsorpční izotermy, které označují rovnováhu vztahu mezi množstvím adsorbovaného materiálu a tlaku nebo koncentraci v objemové fázi při konstantní teplotě kapaliny.

Adsorpční izoterma je primárním zdrojem informací o porcesu adsorpce, narozdíl od kalorimetrického měření. Zároveň tvoří důležitý nástroj pro popis adsorpčních jevů, které se vyskytují na různém rozhraní. [14]

Adsorpce může mít charakter vycházející z univerzálních van der Waalsových interakcí (fyziální adsorpce, fyzisorpce), či snad může mít charakter chemického procesu (chemická adsorpce nebo chemisorpce). Fyzikální adsorpce se liší od chemisorpce tím, že se chemisorpce vykystuje pouze jako monovrstva. [15] Kdežto fyzikální adsorpce může být ve srovnání s kondenzačním procesem adsorpce. Jedná se tím o reverzibilní proces, který zpravidla nastává při teplotě nižší nebo v blízkosti kritické teploty na adsorbované látky. Fyzikální adsorpce je velmi účinná zejména při teplotě v blízkosti kritické teploty daného plynu. Chemisorpce dochází obvykle při teplotách nižších než je kritická teplota, a na rozdíl od fyzikální adsorpce, se jedná o specifický proces, který může probíhat pouze na některých z pevných povrchů pro daný plyn. Za příznivých podmínek mohou oba procesy probíhat současně nebo střídavě, nicméně fyzikální adsorpce je doprovázena poklesem volné energie a entropie adsorpčního systému, čímž je tento proces exotermní. [14] [15]

Mezi komerční metody odstranění těžkých kovů (např. Cr (VI)) patří používání zeolitů, aktivního uhlí, silikagelu a aktivovaného oxidu hlinitého.

Zeolity jsou považovány za selektivní adsorbenty. Existují ve více než čtyřiceti přírodních a stu syntetických modifikací. Jedná se o aluminosilikáty s poměrem Si a Al mezi jednou a nekonečnem. Velkou výhodou zeolitu je jeho univerzálnost a možnost použití jako praciho výrobku, přesněji změkčovače vody. Dále pak jako adsorbentu pro vodu a pro separační proces spočívající v použití molekulárních sít. Různé typy zeolitů se používají pro odstranění znečišťujících látek a v poslední době se do popředí dostávají přírodní zeolity, jakožto materiály pro čištění odpadních vod a rovněž jako efektivní adsorbenty. [16] - [19]

Aktivní uhlí má velmi velkou povrchovou strukturu ($600 - 2\,000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) a také velkou porézní strukturu. Jedná se o celosvětově nejuniverzálnější, nejpopulárnější a nejrozšířenější adsorbent pro čištění odpadní vody. Vyrábí se nejčastěji ze skořápek kokosových ořechů a také ze dřeva, pomocí dehydratace a karbonizace, následně probíhá jeho aktivace. Aktivní uhlí se používá pro odstraňování různých druhů znečišťujících látek [20] [21], mezi něž patří barviva [22] - [24], pesticidy [25] [26], kovové ionty [27] - [29],

humínové látky, anionty [30] - [32] a také chlorované uhlovodíky [33] [34]. Samozřejmě nevýhodou této metody jsou ekonomické aspekty použití, tedy nákladová stránka.

Silikagel je považován za dobrý adsorbent, proto je používán v mnoha průmyslových odvětvích. [35] [36]. Připravuje se v kyselém prostředí z křemičitanu sodného. Jeho výhodou je rovněž jeho vysoká povrchová plocha ($750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Silikagel se dělí do tří typů podle hustoty na: pravidelné, střední ($300 - 350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a nízké ($100 - 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Možnost využití modifikovaných forem oxidu křemičitého pro odstranění různých znečišťujících látek je v současné době široce prozkoumávána. [37] - [39]

Aktivovaný oxid hlinitý se skládá z částečně hydroxylovaného oxidu hlinitého (Al_2O_3), který je v nerovnovážné formě. Jeho povrchová vrstva je v rozmezí $200 - 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Je používán pro odstranění vody z organických kapalin, včetně olejů, petroleje, benzínu a mnoha chlorovaných uhlovodíků. Metoda spočívá v zahřátí oxidu hlinitého, kde poté hydroxylové skupiny opouštějí porézní pevnou strukturou aktivovaným oxidem hlinitým. [40] - [43]

V poslední době je pozornost stále více věnována různým alternativním metodám odstranění toxických látek z vody. Tyto jsou studovány hlavně proto, aby se snížila ekonomická stránka použití běžných komerčních metod, které jsou uvedeny výše. Hlavním úkolem studia této problematiky je nalézt takové nízkonákladové adsorbenty, které by mohly být využity pro kontrolu znečištění vody. Měly by být připraveny z široké škály surovin, které jsou z ekonomického hlediska levné, mají vysoký obsah organického uhlíku za současného nízkého obsahu anorganického uhlíku. Nutná je i podmínka snadné regenerace sorbentu [44].

Alternativní metody spočívající ve využití odpadových adsorbentů mají výhodou jak nízkonákladovosti, tak i svou povahou. Jsou vlastně environmentální, neboť jsou připravovány z široké škály odpadních materiálů, včetně průmyslových, mezi něž patří i komunální odpady. Tyto materiály sloužící v oblasti kontroly znečištění vody prokázaly svou účinnost, ačkoliv byl jejich potenciál, tedy adsorpční schopnost, specifická. [45] - [53] Také průmyslové a komunální odpady jakožto ekonomicky nízko rozpočtové adsorbenty se jeví také jako velmi výhodné, neboť rozsáhlé činnosti spojené s průmyslem vytvářejí velké množství odpadů, jakožto vedlejších produktů. Samozřejmě jen některé materiály nacházejí uplatnění, zatímco jiné se přesunují na skládky nebo spalovny. Výhodnost použití těchto materiálů je, že jsou téměř beznákladové a je velký problém je zlikvidovat. Ve své podstatě

tyto odpady budou poskytovat dvojí výhodu v aspektu k životnímu prostředí. Tato složka je při využití významná v tom, že snižuje objem odpadního materiálu ukládaného na skládky bez následného využití a zároveň může snížit znečištění v odpadních vodách. Proto jsou tyto odpady podrobovány vědeckým studiím a testování, ať už s úpravou nebo bez úpravy, jako adsorbenty pro likvidaci znečišťujících látek z odpadních vod. [2]

Mezi tento odpad patří popílek, jakožto hlavní odpad, vedlejšího produktu z tepelných elektráren založených na spalování uhlí. Popílek se využívá na výstavbu silnic, dále do cementu a cihel. Právě vysoký podíl oxidu hlinitého a oxidu křemičitého z něj vytváří širokospektrální adsorbent. V současné době je využíván pro odstranění dvojmocné mědi, rtuti a arsenu s vynikajícími výsledky a je jen otázkou času, kdy se začne aplikovat také na Cr (VI). [54]

V průmyslu zpracovávající zejména hliník, se tuhý odpad vznikající při zpracování bauxitu tzv. červený kal, zkoumá jako možný adsorbent pro čištění odpadní vody, která obsahuje olovo a chrom. Při aplikaci tohoto sorbentu byla zjištěna pro šestimocný chrom adsorpční kapacita $35,66 \text{ mg g}^{-1}$. [55]

V oblasti průmyslu zabývající se výrobou hnojiv, se vyrábí také řada vedlejších produktů, které se obtížně likvidují a degradují při svém setrvání v životním prostředí. Nicméně i zde se zkoumala možnost využití kejdy jako potenciálního adsorbentu, konkrétně pro likvidaci Cu (II), Cr (VI) a Hg (II) z vodných roztoků a bylo s ní dosaženo vynikajících výsledků. [2] [56]

V oblasti kožedělného průmyslu bylo hodnoceno využití pevných odpadů jakožto možného adsorbentu pro odstranění šestimocného chromu z vodného prostředí. Tento odpad má vynikající potenciál, neboť adsorboval 133 mg g^{-1} Cr (VI). Navíc je to velmi nízkonákladový zdroj k tradičně používaným absorpčním materiálům. Tento odpad má navíc vysoký obsah bílkovin, což například v komplexu s železem, se používá rovněž k odstranění šestimocného chromu z vodného prostředí. Jeho adsorbční kapacita byla 51 mg g^{-1} . [57] [58]

Určitě za zmínku stojí fakt, že ačkoliv zdrojem šestimocného chromu jsou průmyslová odvětví pokovování, zejména galvanické specializace, byl dokonce zkoumán chromový kal z tohoto průmyslu, jako možný adsorbent pro odstranění pětímocného arsenu. Autoři uvádí, že jeho sorpční kapacita byla 21 mg g^{-1} . [2] [59]

3 BIOSORPCE

Biosorpce je definována jako vlastnost některé biomasy nebo molekul, soustředit a vázat určité ionty nebo molekuly z vodného prostředí. S biosorpcí je vázán i fenomén bioakumulace, spočívající na aktivním metabolickém transportu některých molekul nebo jejich aktivních skupin. Rozdíl mezi biosorpcí a bioakumulací je v tom, že při biosorpci jsou znečišťující látky vázány na povrch buněčné stěny, kdežto při bioakumulaci se nahromadí uvnitř buňky. Biosorpce je velmi podobná adsorpční nebo iontové výměně a je považována za velmi jednoduchý fyzikálně-chemický proces. Dalším rozdílem je v termínu „sorbent“, který je v případě biosorpce sice biologického původu, ale neživého. Biosorpce je tedy specifický metabolický pasivní proces. V biosorpci neexistuje možnost nebezpečí představující toxicitu sorbátu, tedy rozpuštěného kontaminantu, pro sorbent. V bioakumulaci je toto nebezpečí možné a může tak docházet ke zpětnému uvolňování škodliviny zpět do roztoku. [60] [61] [62]

Proces biosorpce je uznán EPA, a sice v oblasti komerčního využití (EPA/540/S5-90/005). Komerční sorbenty jsou na trhu k dispozici v podobě AlgaSORB a AMT-BIOCLAIM. AlgaSORB je vyráběn firmou Biorecovery Systems, je prodáván za 28 euro. Sorbent se skládá z biofilmu imobilizovaného na silikagelu, který je tvořen z vláknité mnohobuněčné řasy *Spirogyra*. Jeho účinnost při čištění odpadní vody je $0,5 \text{ l min}^{-1}$. [63]

Biosorpce, zejména těžkých kovů, je v současné době velmi ekologicky a často diskutované výzkumné téma, neboť je založena na interdisciplinárním přístupu, jímž může být daný jev zkoumán, analyzován a to z různých druhů pohledu nebo perspektivy jak chemiky, mikrobiology, tak i procesními inženýry. Biosorpční studie se zaměřují zejména na kovy, které mají vysokou toxicitu. Mezi hlavní tři nejsledovanější patří olovo, rtuť a kadmium. V současné době je stále více věnovaná pozornost i dalším kontaminantům jako je např. arsen a chrom, který se ve velkém množství používá v průmyslu. [64] [65] [66] [67]

Při zkoumání mechanismů procesu biosorbce jsou velmi důležité znalosti chemie, neboť studium vazby kovů na biosorbent se provádí za pomoci jednoduchých technik jako je titrace, infračervená spektroskopie, elektronová disperzní spektroskopie (EDS), X-ray fotoelektronová spektroskopie (XPS nebo složitější instrumentální analýzy). Každá

z těchto výše uvedených technik je schopna odhalit určité aspekty a interakce biosorbentu s vazebným místem. [68]

Mezi hlavní výhody biosorbce patří odstranění kovových iontů i při velmi nízkých koncentracích, zanedbatelné provozní náklady, krátká doba použití metody a hlavně zlepšení selektivity pro odstranění těžkých kovů z odpadní vody bez ohledu na jejich toxicitu. [69] [70]

Biosorbce využívá celou škálu biologického materiálu, jako biosorbenty, které jsou energeticky nezávislé na způsobu vazby kovů na povrch jejich buněčné stěny. Používá se tedy nejen k odstranění toxických kovů, ale např. i pro zpětnou obnovu již nasorbovaných drahých kovů jako je zlato nebo stříbro. [64] [71]

V současné době průzkumy ukazují, že biologické materiály jako je neživá biomasa, mezi kterou patří různé odpadní materiály ze zemědělské prvovýroby nebo živá biomasa jako například bakterie, mech, houby, vodní rostliny a řasy, jsou vhodné pro odstranění těžkých kovů z kontaminované vody. Biosorbce v podstatě využívá schopnosti biologických materiálů akumulovat těžké kovy z odpadů a to buď metabolicky, nebo fyzikálně-chemicky. Například ryby *Catla Catla* mohou být také používány jako biosorbent, přičemž každý den bývá velké množství těchto ryb vyhozeno z rybích tržišť. Proto jsou také zkoumány jako potenciální biosorbent pro odstranění šestimocného chromu z vodného roztoku. [65] [66] [69] [72]

3.1 Mechanismus

V souvislosti s rozvojem biosorpce bylo velkou zajímavostí, že se o mechanismu biosorpce prakticky mnoho nevědělo. Nejčastěji se mechanismus biosorpce popisoval jako proces srážky, iontové výměny nebo fyzikální adsorpce. Až teprve v souvislosti s novými zjištěními dalších mechanismů, byl popsán proces biosorpce jako mechanismus výměny iontů. [73] Je tedy popisována jako biologická iontová výměna s vazebnými skupinami, které jsou přítomny na povrchu buněčné stěny biosorbentu. Mezi takové vazebné skupiny patří sulfonová, amidová, aminová, karboxylová aj. Liší se rozeznatelnou hodnotou záporného dekadického logaritmu disociační konstanty kyseliny (pK_a), která je odpovědná za vlastnost dané skupiny. [74]

Proces biosorpce v sobě zahrnuje kapalnou fázi a pevnou fázi. Do pevné fáze patří (bio)sorbent a do kapalně fáze rozpouštědlo, nejčastěji se používá voda, která obsahuje

rozpuštěné druhy materiálů, které mají být sorbovány (sorbat). Vztah sorbentu k sorbatu, při současné vyšší afinitě, lze charakterizovat tak, že je přitahován k pevné fázi a zároveň vázán širokou škálou různých mechanismů. Tento proces je ukončen ustavením rovnováhy mezi rozpuštěným a pevně vázaným sorbanem. Určuje se podle zbytkové nebo konečné rovnovážné koncentrace kovu v roztoku c_f . Dokud není dosažena rovnováha, tento proces stále pokračuje. Rozdělení mezi pevnou a kapalnou fází sorbatu je dán afinitou sorbentu. V níže uvedené tabulce (Tabulka 1) jsou uvedeny hlavní vazebné skupiny procesu biosorpce. Tyto vazebné skupiny, nacházející se například jako konstrukční prvky v biomase, jsou schopny interagovat s kovovými vazbami, nicméně i ty jsou ovlivněny fyzikálně-chemickými faktory. [75] [76]

Povrchový mechanismus biosorpce, tedy komplexní tvorba kationtů, v sobě zahrnuje koordinaci kovových iontů s donorovými atomy kyslíku. Poté dochází k uvolňování protonů, a tedy vzniku povrchových komplexů. Kationt se může spojit s povrchem biosorbentu, ať už na úrovni vnitřní nebo vnější části komplexu. Velmi málo studovaný je mechanismus aniontové biosorpce. Zřejmě z důvodů velkého ovlivnění chemických podmínek. Hodnota pH velmi významně ovlivňuje celý mechanismus biosorpce. Například aniontové druhy vykazují zvýšené biosorpční hodnoty i při nízké hodnotě pH. [77]

Při odstraňování kovu z roztoku se za základní mechanismy sorpce považují iontová výměna, fyzikální adsorpce a chemisorpce.

Iontová výměna, jinak také nazývaná elektrická přitažlivost, spočívá ve vztahu mezi adsorbátem a adsorbentem. [73] Jedná se o proces, při kterém se uplatňují zejména Coulombovské přitažlivé síly. Principiálně ji lze rozdělit na dva základní typy:

- jednoduchá iontová adsorpce;
- výměnná iontová adsorpce.

V případě jednoduché iontové adsorpce dochází přednostně k odstranění pouze jednoho iontu z roztoku a to vlivem elektrostatických sil. Tuhá částice získá adsorpci iontů elektrický náboj. Naopak při výměnné iontové adsorpci se za navázaný iont ze sorbatu může do roztoku uvolňovat iont z povrchu adsorbentu nebo iont z vnější části elektrické dvojvrstvy. [78]

Tabulka 1: Nejdůležitější vazebné skupiny v procesu biosorpce, převzato a upraveno z [74]

Vazebná skupina	Strukturní vzorec	pKa	HSAB	Vazebný atom	Výskyt v biomolekulách
Hydroxylová	- OH	9,5 - 13	Hard	O	polysacharidy, aminokyseliny, kyselina močová, sulfáty polysacharidů
Karbonylová (keton)	> C = O	-	Hard	O	peptidová vazba
Karboxylová	- C = O I OH	1,7 - 4,7	Hard	O	kyselina močová, aminokyseliny
Sulfhydrylová	- SH	3,8 - 8,1	Soft	S	aminokyseliny
Sulfonátová	O II - S = O II O	1,3	Hard	O	sulfonáty polysacharidů
Thioetherová	> S	-	Soft	S	aminokyseliny
Aminová	- NH ₂	8,0 - 11,0	Intermediate	N	chitosan, aminokyseliny
Sekundární aminová	> NH	13	Intermediate	N	peptidoglykan, peptidová vazba
Amidová	- C = O I NH ₂	-	Intermediate	N	aminokyseliny
Iminová	= NH	11,6 - 12,6	Intermediate	N	aminokyseliny
Imidazolová	$\begin{array}{c} \text{—C—N—H} \\ \quad \diagup \text{CH}_2 \\ \text{H—C—N—H} \end{array}$	6	Soft	N	aminokyseliny
Fosforitanová	OH I - P = O I OH	0,9 - 2,1 6,1 - 6,8	Hard	O	fosfolipidy
Fosfodiesterová	> P = O I OH	1,5	Hard	O	lipopolysacharidy

Vysvětlivky:

pK_a - disociační konstanta kyseliny; HSAB - Pearsonova teorie kyselin a zásad; i – intermediate (střední); s – soft (slabý); h – hard (silný) [74]

Chemisorpce, nebo také reakce, která probíhá na povrchu látky, kde dochází k porušování a zároveň vytváření chemických vazeb. Je spojená s adsorpčně aktivním centrem, tedy místem na povrchu adsorbentu. [79]

Příkladem chemisorpce je komplexace a chelatace rozpuštěných kovů. Během komplexace dochází ke vzniku koordinační sloučeniny s donor-akceptorovými, a také koordinačně-kovalentními vazbami. Může rovněž nastat během procesu biosorpce, která je specifickým případem komplexace, kdy ligandem je funkční skupina organické molekuly sorbentu (karboxylová a aminová skupina aminokyselin). Jednotlivé ligandy pak pocházejí od různých donorů, takže spolu s centrálním iontem kovu vytváří heterocykly. Probíhá pouze na určitých místech povrchu adsorbentu (adsorpčních centra), která mají vyšší aktivační energii potřebnou pro vznik chemické vazby. Dochází tak

k vytvoření pouze jedné vrstvy molekul adsorbátu. Adsorpční kapacita je proto poměrně malá a celý proces je také relativně pomalý (zejména při nízkých teplotách). [78]

Fyzikální adsorpce, jejímž základním mechanismem je působení mezimolekulových tzv. van der Waalsových sil. [80] Probíhá na celém povrchu adsorbentu, vzhledem k tomu, že molekuly adsorbátu nejsou vázány na určité místo povrchu. Zároveň může docházet k tvorbě několika vrstev adsorbátu, a to hlavně v závislosti na velikosti poutavých sil a objemu pórů, čímž lze pak dosáhnout značného nárůstu adsorpční kapacity. [78] Velkou roli zde hraje objem pórů a velikost působících sil [80]. Je však důležité poznamenat, že tato obvyklá koncepce pevné fáze sorbentu s fyzikálními póry a plochou povrchu atd. nemusí být použitelná pro skutečnou strukturu, vzhled a chování biosorbentů. Zejména ve spojení s kovovými ionty, jako sorbátem, se mohou jevit jako gely, které jsou velmi transparentní pro dočasné ionty a protony.

Během biosorpce se může také uplatňovat precipitace (srážení), která je však nežádoucí. Probíhá jednak v závislosti na metabolismu buňky, kdy je výsledkem obranného mechanismu produkce srážecích činidel, ale i nezávisle na metabolických dějích, kdy může docházet k vysrážení po chemické interakci kovu s povrchem biomasy. Při studiu biosorpčního chování systému biosorbent-sorbát je proto velmi důležité zajistit, aby se mikroprecipitace nepodílela na odstranění kovu. To lze zajistit právě udržováním nižší hodnoty pH (okolo pH 4,5-5,0) v sorpčním systému. [78]

3.2 Modelování procesu

Pro vyhodnocení biosorpce jako operační jednotky, je nejprve zapotřebí pečlivě zvážit dva důležité fyzikálně-chemické aspekty procesu, a těmi jsou kinetika a rovnováha biosorpce. Chování biosorpčních procesů působících za různých experimentálních podmínek lze popsat pomocí celé řady matematických modelů, které jsou užitečné a to jak pro rozšířené studie, tak pro optimalizaci biosorpčních dějů. Pro potřebu popisu biosorpce kovových systémů byl proto vyvinut velký počet modelů s různým stupněm složitosti. Rovněž s ohledem na praktickou aplikaci, ale i vzhledem k možnému srovnání účinnosti jednotlivých biosorbentů je důležité popsat dosažení rovnovážného stavu biosorpce pomocí jednotných matematických modelů. Jedná se o dva typy modelů: kinetické modely a rovnovážné modely. [78]

3.2.1 Kinetické modely

V rámci studia adsorpční kinetiky lze popsat rychlost odstraňování rozpuštěné látky. Ta pak reguluje dobu potřebnou pro příjem adsorbátu na rozhraní pevná látka-roztok. Poskytuje rovněž důležité informace o reakčních cestách a době kontaktu, potřebné k dosažení rovnováhy, čímž je jednou z důležitých charakteristik určujících účinnost biosorpce. Znalost rychlosti, kterou budou rozpuštěné ionty kovů odstraněny ze zředěného vodného roztoku (bio)sorbentu, je také významným faktorem pro aplikaci při kontrole kvality vody. [78]

Pro výpočet sorpční kapacity q lze použít následující vztah viz Rovnice 1: [74]

$$q = \frac{V(c_0 - c_c)}{m}$$

kde je:

- q adsorpce rozpuštěné látky neboli adsorpční rovnovážná kapacita, (mg g^{-1}),
- V objem sorbátu, (l),
- c_0 počáteční koncentrace kovu v objemu roztoku, (mg l^{-1}),
- c_c rovnovážná (zbytková) koncentrace rozpuštěné látky v roztoku, (mg l^{-1}),
- m hmotnost sorbentu, (g).

Příjem sorpční kapacity může být vyjádřen v různých jednotkách v závislosti na účelu výkonu. Z praktických důvodů hodnocení pro inženýrství se proces týká hmotností bilance a je zvykem používat váhu na (suchou) hmotnost, tedy miligram kovu sorbovat na gram suchého sorbentu (materiálu). Pórovitost může představovat komplikace v kvantitativním srovnání výkonu biosorpce. Použití mokré hmotnosti biomasy by se mělo zabránit. [74] [81] [82]

Procentuální vyjádření množství odstraněného šestimocného chromu bylo vyjádřeno jako účinnost odstranění ($A\%$) a vypočítáno dle následující Rovnice 2:

$$A(\%) = \frac{c_0 - c_c}{c_0} \times 100$$

kde mají parametry c_0 a c_c stejný význam jako v předcházející Rovnici 1.

3.2.2 Rovnovážné modely

Rovnovážné sorpční studie poskytují předběžné informace o výkonu daného sorpčního systému. Pomocí adsorpčních izoterem tak lze vysvětlit interakci mezi adsorbátem

a adsorbentem, a proto jsou pro účely popisu procesu sorpce velmi důležité. [78] Pro použití procesu biosorpce v praxi je nutné vytvořit matematický model. V případě biosorpčního modelování jsou použité rovnice víceméně empirického charakteru než fyzikálního. Základní vyhodnocení biosorpčního systému se opírá o **adsorpční izotermu**. Prozatím velkým problémem je v současné době hodnocení plně adsorpčního systému, přesněji výskyt velkého počtu kovu v roztoku. [83]

Některé adsorpční izotermy, které byly původně používány pro případy adsorpce plynné fáze, mohou být také aplikovány pro vzájemnou korelaci adsorpční rovnováhy těžkých kovů pomocí biosorbentu. Dva velmi široce přijímané, navíc snadno linearizované adsorpční izotermy pro jeden rozpuštěný systém, jsou Langmuirova a Freundlichova adsorpční izoterma. [73] [76] Rovnovážný stav biosorpce je popisován častěji Langmuirovou rovnicí než Freundlichovou, neboť se zde jasněji rozlišují adsorpční izotermy.

Langmuirova adsorpční izoterma pokládá adsorpci za chemický jev. Zpočátku byla teoreticky zkoumána pro adsorpci plynů na povrch pevných látek (aktivní uhlí). Používá se k odhadu adsorpční kapacity adsorbentu a k popisu případu, kdy během adsorpce dochází k příjmu kovu na homogenní povrch monovrstvy. Předpokladem je, že všechna adsorpční místa mají stejnou afinitu k adsorbátu a adsorpce na jednom místě, nebude mít vliv na adsorpci na sousedních místech. Langmuirův model adsorpční izotermy předpokládá jednovrstvou adsorpci na povrchu s konečným počtem stejných míst. Linearita grafů indikuje použitelnost adsorpční izotermy. Základní vlastnosti a proveditelnost Langmuirovy izotermy lze vyjádřit bezrozměrnou konstantou, tzv. separačním faktorem nebo také se nazývá adsorpční rovnovážný parametr, R_L . Pokud se tato hodnota pohybuje v rozmezí mezi 0 až 1, pak lze považovat proces adsorpce za příznivý. [78]

Langmuirova adsorpční izoterma, která je v praxi využívána nejčastěji má následující tvar viz Rovnice 3. [84]

$$q = q_{\max} \frac{K_L c_c}{1 + K_L c_c}$$

kde je:

- q adsorpce rozpuštěné látky neboli adsorpční rovnovážná kapacita, (mg g^{-1}),
- c_c rovnovážná (zbytková) koncentrace rozpuštěné látky v roztoku, (mg l^{-1}),
- q_{\max} maximální adsorpční kapacita, odpovídající místům nasycení, (mg g^{-1}),

K_L Langmuirova konstanta, koeficient afinity mezi sorbentem a sorbátem, odvozený od konstanty afinity K ($b = 1/K$).

Derivované tvary Langmuirovy rovnice mají následující tvar (viz Rovnice 4 a Rovnice 5): [85]

$$\frac{c_c}{q} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{c_c}{q_{\max}} \quad \text{nelineární tvar}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{c_c} \quad \text{lineární tvar}$$

kde je:

q adsorpce rozpuštěné látky, nebo-li adsorpční rovnovážná kapacita, (mg g^{-1}),

q_{\max} maximální adsorpční kapacita rozpuštěné látky, (mg g^{-1}),

c_c rovnovážná (zbytková) koncentrace rozpuštěné látky v roztoku, (mg l^{-1}),

b konstanta související s energií adsorpce,

K_L Langmuirova konstanta, koeficient afinity mezi sorbentem a sorbátem, odvozený od konstanty afinity K ($b = 1/K$).

Jak již bylo uvedeno výše, Langmuirův model je v praxi používán nejčastěji a to proto, že obsahuje dva užitečné a lehce představitelné parametry (q_{\max} a K_L). Ty jsou snadno pochopitelné, protože odrážejí dvě důležité charakteristiky biosorpčního systému. Při jeho aplikaci pro molekulární druhy (biosorbenty) je ale nutné mít na paměti, že přijaté předpoklady těchto původních vztahů v podstatě pocházejí z pokusů vykonaných s aktivním uhlím. Monomolekulární vrstva, na které dochází k ukládání sorbatů, předpokládá sorpci na povrchu, což ale není vždy případ klasické biosorpce. [78]

Freundlichova adsorpční izoterma se opírá o vícevrstvou adsorpci s interakcí mezi adsorbovanými molekulami. Předpokládá, že místa s výraznější afinitou budou obsazeny jako první. Model lze aplikovat na adsorpce probíhající na heterogenním povrchu s jednotnou distribuční energií a reverzibilní adsorpci. Aplikace Freundlichovy adsorpční izotermy naznačuje, že energie adsorpce po zaplnění adsorpčních center adsorbentu, exponenciálně klesá. Pro adsorpci kovu z roztoku, je Freundlichova izoterma v nelineárním tvaru reprezentována následovně (viz Rovnice 6): [73] [76]

$$q = K_F c_c^{1/n} \quad \text{nelineární tvar}$$

kde je:

K_F Freundlichova konstanta, známa také jako Freundlichova kapacita, (mg g^{-1})

- $1/n$ Freundlichova konstanta, označující intenzitu adsorpce,
 q adsorpce rozpuštěné látky, nebo-li adsorpční rovnovážná kapacita, (mg g^{-1}),
 c_c rovnovážná (zbytková) koncentrace rozpuštěné látky v roztoku, (mg l^{-1}).

Freundlichova rovnice v lineárním tvaru lze vyjádřit Rovnicí 7: [86]

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_c \quad \text{lineární tvar}$$

Hodnoty K_F a n lze získat ze sklonu a průsečíku přímky vyjadřující závislost $\log q$ na $\log c_c$. Freundlichova konstanta n je empirický parametr, který se mění s mírou heterogenity a K_F je konstanta související s adsorpční kapacitou. Takže obecně platí, že pokud bude $n > 1$ vypovídá to o tom, že adsorbát bude příznivě adsorbován na adsorbent. [78]

V současné době se diskutuje o možnosti určitého univerzálního modelu. [73] [76]

3.3 Ovlivňující faktory

Hlavním cílem studia biosorpčního mechanismu je také optimalizace biosorpčního procesu pro aplikovaný biosorbent. Tedy na základě experimentů najít ty nejlepší podmínky, za kterých bude biosorpce zvoleného kovu z vodného roztoku, co nejefektivnější. [78] Mezi hlavní faktory ovlivňující proces biosorpce patří hodnota pH, typ a koncentrace biomasy, sorbatu, přítomnost dalších kationtů, aniontů, teplota aj. [77] [87]

Hodnota pH byla navržena jako jeden z hlavních parametrů, kontrolujících biosorpci kovů na biosorbenty. [165] Ovlivňuje velikost záporného náboje na povrchu materiálu. Na základě této skutečnosti dochází buď k protonaci nebo deprotonaci kovových vazebných míst, která jsou k dispozici pouze pro ionty kovů v deprotonovaném stavu. Této vlastnosti se využívá zejména v oblasti kovových kationtů a regenerací biosorbentů. Zvýšená hodnota pH rozpustnost kovových komplexů snižuje. [88] [89]

Při studiu biosorpčního chování je nutné se vyhnout určitým srážkovým jevům, proto je nutné v biosorpčním systému zachovat nižší hodnotu pH okolo 4,5 - 5,0. Kontrola hodnoty pH je důležitá, neboť ovlivňuje konfiguraci jak iontoměřiče, tak i iontový stav sorbanu v roztoku. Při nízkých hodnotách pH je koncentrace protonu vysoká a iontoměřič je pevně protonizován. Tento stav nám dává možnost vytěsnit kovy izolované na biosorbent a materiál se může tímto využít vícenásobně, což nadále podporuje jeho použití z ekonomického hlediska. Tyto tzv. testy představují nejdůležitější

aspekt před dosažením rovnováhy mezi biosorpcí sorbanu izolovaném na pevném sorbentu, včetně koncentrace sorbanu v kapalně fázi. [90] [91]

Při navrhování vlastního biosorpčního procesu k odstranění kovů z odpadní vody je však třeba vzít v úvahu hodnotu pH ještě předtím, než se učiní konečné rozhodnutí. Je totiž nutné zvážit jednak optimální hodnotu pH pro adsorpci studovaného kovu a také hodnotu pH, kterou je nutné dodržet pro odtok odpadní vody do recipientu. Tedy, aby byla v souladu s legislativními předpisy. [78]

Vliv na účinnost biosorpce má také svým způsobem i **počáteční koncentrace znečišťující látky**. Pokud je koncentrace zvýšená, zvyšuje se zpravidla také do určité míry také množství znečišťující látky na jednotku hmotnosti biosorbentu. Tím dochází k narušení a především snížení účinnosti odstranění kovu z vodného roztoku.

Faktor přírodního biosorbentu, dostupnost vazebných míst, fyzikální nebo chemická úprava biosorbentu, dávkování a i velikost biosorbentu, hrají také velmi důležitou roli z hlediska výkonostní stránky [92]. **Chemická úprava biosorbentů** hraje významnou roli. Například při zkoumání schopnosti kokosových skořápek, která byla aktivována kyselinou dusičnou, adsorbovat Cr (VI), bylo prokázáno, že jeho adsorpční kapacita ($q = 15,47 \text{ mg g}^{-1}$) byla velmi významně zvýšena v porovnání s případem, kdy byla k aktivaci použita kyselina sírová ($q = 8,84 \text{ mg g}^{-1}$). [92]

Při úpravě slunečnice dvěma způsoby byl prokázán vliv fyzikálně-chemických vlastností biosorbentu na likvidaci Cr (VI). První adsorbent byl připraven vařením, druhý zase reakcí s formaldehydem. Maximální odstranění kovu bylo pozorováno při hodnotě pH - 2,0, kdy efektivita odstranění Cr (VI) vařené slunečnice byla 81,7% a biosorbentu upraveného formaldehydem 76,5%. [93]

Teplota, může být dalším faktorem, který ovlivňuje průběh biosorpce, i když není tak významný jako třeba hodnota pH nebo vstupní koncentrace sorbatu. S rostoucí teplotou se v některých případech může zvyšovat adsorpční vlastnost biosorbentu tím, že se zvětší jeho povrchová aktivita a kinetická energie. Může dojít k poškození struktury biosorbentu. [94]

Teplotní závislost adsorpčního procesu je spojena s několika významnými termodynamickými parametry. Takže, aby bylo možné rozhodnout, zda je proces spontánní, nebo ne, je nutné provést termodynamické úvahy o adsorpčním procesu. Hodnoty termodynamických parametrů, jako jsou ΔG^0 (Rovnice 8), ΔH^0 (Rovnice 9)

a ΔS^0 (Rovnice 10), popisující odstranění studovaného kovu pomocí použitého sorbentu, lze vypočítat s použitím následujících termodynamických rovnic: [78]

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta H^0 = \left[\frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \right] \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right)$$

$$\Delta S^0 = \left(\frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \right)$$

kde je:

R univerzální plynová konstanta, (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹),

T termodynamická teplota, (K),

K, K₁ a K₂ rovnovážné konstanty při absolutních teplotách T, T₁ a T₂, (K).

Zajímavým faktorem a prokázaným, je faktor **rychlosti míchaní** ve vhodných vodních systémech, neboť zvyšuje biosorpční rychlost odstraňování znečišťujících látek. Nicméně i zde je možnost poškození fyzické struktury biosorbentu, [94] především při velmi vysokých rychlostech. Naopak velmi pomalé míchání nemusí zajistit dostatečnou homogenitu v systému biosorbent-sorbát [95].

Znečišťující účinky a rušivé vlivy jsou dalším faktorem ovlivňujícím biosorpci, včetně tzv. soutěže o vazebná místa. Pokud dochází ke zvýšení koncentrace konkurenčních znečišťujících látek, dojde pak v rámci procesu biosorpce ke snížení odstranění cílové znečišťující látky. [96]

3.4 Biosorbent

Biosorbenty jsou charakterizovány jako obnovitelné sorbenty, tedy materiály rostlinného nebo živočišného původu, rovněž také bakteriálního nebo plísňového původu [97]. Mezi často používané biosorbenty, které efektivně izolují kovové ionty z roztoku, patří například kosti, rašelina, skořápky z vajec, bavlněný odpad a mnohé jiné [47].

Biosorbenty je možné rozdělit na nízkonákladové a vysokonákladové. Mezi nízkonákladové je možné zahrnout zejména materiály, které se shormažďují přímo z prostředí (mořské řasy). Dále zde patří i vedlejší odpad například z průmyslu (kvasinky z vinařství nebo pivovaru). Mezi vysokonákladové materiály patří speciálně vypěstované materiály pro účely biosorpce. Tyto materiály splňují podmínku snadné regenerace za současných velmi výborných vlastností biosorpce. Biosorbenty se obvykle charakterizují

z pohledu zejména sorpčních vlastností a vlivu provozních podmínek jako je hodnota pH, koncentrace sorbátu a biosorbentu, teplota, aj. [98]

Nejlépe jsou prezentovány jako optimální biosorbenty řasy, neboť buněčná stěna zelených a hnědých řas obsahuje alginát s karboxylovými a hydroxylovými skupinami. Méně úspěšnými biosorbenty jsou červené řasy, které obsahují karagen, který má hydroxylové a sulfonové skupiny. Určitě dobrými sorbenty jsou houby nebo kvasinky, neboť obsahují chitin a chitosan, což jsou zdroje aminoskupin a amidoskupin nacházejících se na povrchu buněk. Proto jsou houby dobrými sorbenty s jedinečnými vlastnostmi vazeb na anionty a kationty buněčných stěn. V případě, že obsahují hydroxylové skupiny, jsou považovány za dobrý biosorbent. [82]

Mezi zemědělské odpadní materiály a zároveň prozkoumané sorbenty patří například mandle [99], pecky meruněk [100], arašidy [101], ořechy [102], obilí [103], rýže [104] - [106], kokosová dřevina [107] - [109], cukrová třtina, adsorbenty z čaje a kávy. Tyto odpady byly použity buď v surové formě, tedy neupravené, nebo po fyzikálně-chemické úpravě. Potenciální biosorpční schopnost vzrůstá s obsahem celulosy v biosorbentu. Zemědělské odpady jsou tedy slibnou alternativou pro řešení snížení ekonomické stránky celého procesu, a to vzhledem k tomu, že se jedná o odpadní materiály, ale zároveň i látky s unikátním chemickým složením (lipidy, proteiny, vodu, hemicelulosa, lignin, jednoduché cukry, uhlovodíky, škrob), takže obsahují celou řadu funkčních skupin. Výhodou rovněž je, že jsou zároveň také ve velké míře dostupné a na rozdíl od běžně používaných sorbentů také obnovitelné. [110] - [114]

Buněčná stěna rostlin slouží k udržování tvaru rostliny, včetně jejího usměrňování buněčného dělení, a tedy i celkově tvoří architekturu rostliny. Zároveň je to takzvaná zásobárna sacharidů a rovněž strukturní, mechanická opora buňky, která chrání rostlinu před vnějším prostředím. Její struktura se dělí na několik vrstev. Pokud bychom tuto strukturu brali od vnějšího obalu směrem dovnitř buňky, bylo by toto rozdělení následující: střední lamela, primární a sekundární buněčná stěna. [115]

Mezivrstvu mezi buňkami tvoří střední lamela, tvořena pektinovou vrstvou, která je velmi lehce hydrolyzovatelná (pletivo rostlin se rozvolní). V amorfním matrixu hemicelulosy a pektinů se nachází primární buněčná stěna, vyplněna celulosou. Celulosa jakožto nevětvený polymer je velmi odolný vůči procesům biologické a chemické degradace. Organizace této primární stěny je krystaloidní, tedy do mikrofibril,

nepravidelně uspořádaných a tímto tvoří síťovou strukturu. Primární buněčná stěna jakožto zástupce pro nejčastěji se vyskytující formu stěny buňky, tvoří i pletivo parenchym, tvořené velmi tenkou buněčnou stěnou. Mezi další pletivo, nacházející se v této buněčné stěně, je i kolenchym, který je důležitý při rozšiřování buňky. Někdy je tento proces nazýván tloustnutí buňky. V tomto základním pletivu je zachováván živý obsah buňky (zásobárna sacharidů). Tím se stává pletivo plasticitní. [116]

Naproti tomu sekundární buněčná stěna je tvořena celulosou, která ji z hlediska množství převyšuje. V této buněčné stěně je možné pozorovat i mnohem menší množství glykoproteinů a pektinů. Složení této stěny je vrstevnaté, neboť mikrofibrily (celulózní) jsou uloženy paraelně vedle sebe v jedné vrstvě oproti následující, která je pod jiným úhlem. Buněčná stěna roste směrem dovnitř, tedy do tloušťky, procesem zvaným apozice. Proces spočívá v přikládání následných vrstev materiálu centripetálně. U primární buněčné stěny málokdy dochází k dřevnatění, tedy k lignifikaci. U sekundární buněčné stěny k tomuto procesu zpravidla dochází zejména ve středních lamelách. Pokud jsou buňky tvořeny sekundární buněčnou stěnou, lignifikovanou, ztrácejí postupně živý obsah a jsou velmi pevné. Dalším procesem je tzv. inkrustace, tedy ukládání minerálních látek do struktury buněčné stěny. [117]

3.4.1 Charakteristika zvoleného biosorbentu

Ve své diplomové práci jsem si zvolil pro studium biosorpce Cr (VI) pecky meruňky obecné (*Prunus armeniaca*). Meruňka obecná jakožto strom, patří pod rod *Prunus*, kde patří například i švestka, broskvoň, ale i třešeň. Taxonomické zařazení je uvedeno v následující tabulce (Tabulka 2).

Tabulka 2: Taxonomické zařazení meruňky obecné [118]

Říše	Rostliny	<i>Plantae</i>
Podříše	Cévnaté rostliny	<i>Tracheobionta</i>
Oddělení	Krytosemenné	<i>Magnoliophyta</i>
Třída	Vyšší dvouděložné	<i>Rosopodia</i>
Řád	Růžotvaré	<i>Rosales</i>
Čeleď	Růžovité	<i>Rosaceae</i>
Rod	Slivoň	<i>Prunus</i>

Je velmi zajímavé, že rod *Prunus* je velmi rozsáhlý v oblasti čeledi růžovitých, zejména velkými rozdíly mezi druhy je rozdělen do několika rodů, proto je někdy označována jako *Armenica vulgaris*. Pecka je poměrně velká, hladká a od dužiny se velmi

dobře odděluje. Okraje pecky jsou tvořeny 2 - 3 velmi tlustými rýhami. Uvnitř pecky se nacházejí semena, která jsou jedlá a sladká, a proto se v průmyslu nebo dokonce i v domácnostech využívají jako náhrada za mandle. V České republice se meruňka obecná pěstuje zejména na jižní Moravě. [119]

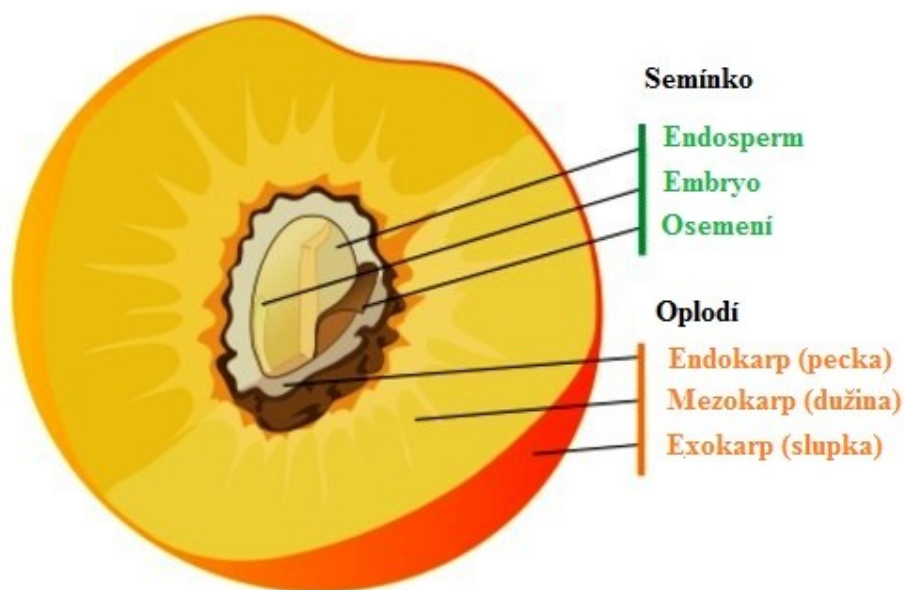
Dlouhodobý průměrný obsah živin, včetně vitamínů, minerálů, prvků a nutričních parametrů je uveden v tabulce níže (Tabulka 3).

Tabulka 3: Obsah živin a prvků obsažených v plodu meruněk [120]

Složka	Obsah g na 100 g	Prvek	Průměrný obsah Mg na 100 g
Voda	87,2	Na	2
Bílkoviny	0,9	K	270
Tuky	0,1	Ca	15
Tuky	0,1	P	20
Cukry	7,2	Mg	11
Vláknina	1,7	Fe	0,5
Mastné kyseliny	stopově	Cu	0,06
Cholesterol	0	Zn	0,1
Energie	134	Mn	0,1

Tato data byla získána ze surových meruněk. Meruňky obsahují velké množství cukru (6 - 10 %) a z hlediska vitamínové složky, je v nich obsažen v mimořádně velkém množství provitamin A, včetně skupin vitamínu B a C. Z hlediska prvků, obsahuje velké množství hořčíku, draslíku, železa, vápníku, fosforu, síry, manganu, mědi, křemíku a téměř žádný sodík. Dále obsahuje řadu těkavých látek, které společně s vyšším množstvím antioxidantů, se využívají pro boj s rakovinou a hlavně proti volným radikálům. [121]

Semena pecky meruněk obsahují kolem 50 % olejů a dále také glykosid amygdalin, (vitamín B₁₇). Pro bližší pochopení biosorbentu uvádím popis podélného řezu pecky meruňky na níže uvedeném obrázku (Obrázek 1). Při procházení plodu postupně z vnější do vnitřní části je vidět rozdělení na dvě části: semínko a oplodí. Svrchní část tvoří oplodí rozdělené na slupku, dužinu a pecku. Následně je uvedena vnitřní část tvořená semínkem. Pecka je biosorbentem v této diplomové práci. [120]



Obrázek 1: Složení biosorbentu *Prunus armeniaca* [121]

Analýza chemického složení prokázala, že hlavními složkami pecek je opět celulóza (30 % hm.) a hemicelulóza (28 % hm.), lignin (30 % hm.) a malé množství lipidů (12 % hm.). Dále bylo také zjištěno, že tento zemědělský odpad obsahuje spolu s velkým obsahem kyslíku (téměř 42 % hm.), relativně mnoho těkavých látek (81 % hm.). Obsah popela se pohyboval kolem 0,2 % hm.

Adsorpční pás vyskytující se při $3\,367\text{ cm}^{-1}$ byl přiřazen hydroxylové skupině, pásy při $2\,365\text{ cm}^{-1}$ odpovídají vazbě N-H, píky v oblasti od $2\,926\text{ cm}^{-1}$ odpovídají skupinám $-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2$, píky okolo $2\,800 - 2\,900\text{ cm}^{-1}$ naznačují existenci aldehydových skupin, pík nacházející se při $1\,579\text{ cm}^{-1}$ byl přiřazen $-\text{CH}=\text{CH}-$ a $1\,483\text{ cm}^{-1}$ odpovídá $-\text{C}-\text{H}$, vazbám. Pík při $1\,732\text{ cm}^{-1}$ je přiřazen vazbě $\text{C}=\text{O}$ v karboxylové skupině. To jasně vypovídá o tom, že funkční skupiny, včetně karboxylové a hydroxylové skupiny se budou podílet na adsorpci Cr(VI). Povrch adsorbentu se vyznačoval značným množstvím pórů, což by mohla být, obdobně jako v případě slupek z vlašských ořechů, místa potenciální vazby biosorbent-sorbát. Povrchová plocha byla $861\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. [78]

4 CHROM

Chrom je v přírodě přítomen v půdě, sopečných emisích a v minerálech – chromit (FeCr_2O_4) a krokoit (PbCrO_4), složitých a nejčastěji krychlového charakteru. Chrom se nalézá na stupnici oxidace v rozmezí od -2 do +6. Pro -2 (například $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$), -1 (například $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$), 0 (například $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$), 1 (například $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$), 2 (například CrCl_2), 3 (například CrCl_3), 4 (například K_2CrF_6), 5 (například K_3CrO_8) a 6 (K_2CrO_4). Jedná se o stříbrobílý kov s teplotou tání $1\,907\text{ }^\circ\text{C}$. Nejčastější oxidační stavy kovového chromu jsou (0), (+III) a (+VI). Cr (VI) je silný oxidant a je stabilní pouze za vysokých teplot. V přírodě je nejstabilnější ve svém oxidačním stavu (III). Chrom v oxidačním stavu (VI) jsou chromany a právě ty vykazují velmi silné oxidační účinky. Čistý chrom je v kyslíkové atmosféře velmi nestálý, neboť se zde tvoří velmi tenká vrstva oxidu, která je pro kyslík nepropustná a tím i kov chrání. [122] [123] [124]

Registrační číslo CAS pro Cr (VI) je 18540-29-9. Rozpustnost sloučenin chromu se velmi liší. Především závisí na oxidačním stavu. Některé sloučeniny Cr (VI) jako jsou například oxidy (kyseliny chromové) jsou snadno rozpustné ve vodě. Sloučeniny Cr (VI) se v přítomnosti oxidovatelné organické hmoty redukují na trojmocnou formu. V přírodních vodách, kde je nízká koncentrace, jsou sloučeniny šestimocného chromu stabilnější. [125]

Ovlivněny hodnotou pH jsou chroman (CrO_4^{2-}) a dichroman ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Jsou silná oxidační činidla při nízké hodnotě pH a při vysoké hodnotě pH jsou mírná oxidační činidla. Při hodnotě pH mezi 1,0 a 6,0 existuje Cr (VI) jako $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Nad hodnotu $\text{pH} = 6,0$ jako CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. [49] [125] Tyto změny lze pozorovat hlavně ve zbarvení z počáteční barvy, kde u chromanu jde o žluté zbarvení a u dichromanu jde o oranžové. [126]

4.1 Použití

Chrom je používán v mnoha průmyslových odvětvích: strojírenství (chromování, fosfatizace, pasivace, chromátování), slévárenství, chemický průmysl, textilní průmysl, kožedělný průmysl, sklářský a keramický průmysl, včetně průmyslu nátěrových hmot. V České republice jsou možnými zdroji znečištění především odpadní vody z metalurgického průmyslu, což zahrnuje barevnou metalurgii a povrchovou úpravu kovů. Mezi další zdroje jsou textilní, kožedělné podniky a chladicí okruhy rozvodu teplých vod,

které se používají pro čištění kotlů. Velmi vysoké koncentrace chromu je možné nalézt ve vodách, které sloužily k hydraulické dopravě popílků. [122] [127]

Chrom je nejčastěji využíván v ocelářství, kde je často používán spolu s jinými kovy na výrobu speciálních slitin nebo pokovovaných (galvanických) předmětů. Součástí pokovovacích lázní je i oxid chromový, který je používán jako oxidační činidlo, které může být základní látkou pro přípravu určitých organokovových sloučenin, včetně esterů kyseliny chromové. K vybarvování tkanin, k moření a leptání kovů, v kožedělném průmyslu se používají soli chromité a chromany. Jako anorganické pigmenty (Cr_2O_3 , PbCrO_4) se využívají některé sloučeniny chromu, které jsou rovněž obsaženy v některých přípravcích jako inhibitory koroze v chladících vodách elektráren a také slouží ke konzervaci dřeva. Chrom poskytuje vysokou odolnost vůči korozi a má výbornou zušlechťovací schopnost. [128]

Dále se chrom využívá do katalyzátorů, impregnačních roztoků pro dřevo nebo pro účely fotografování. Rovněž i některé výrobky využívané každodenně člověkem mohou obsahovat chrom. Patří mezi ně papír, podlahové krytiny, baterie, svíčky, výrobky z kůže a některé inkousty a barviva. [129] [130]

4.2 Zdravotní účinky

Chrom je považován za nebezpečný prvek už několik let poté, co byl objeven. Zatím žádné zprávy nepotvrzují, že chromové soli mají závažné toxické účinky. Nicméně sloučeniny Cr (VI) jsou mnohem toxičtější než Cr (III). V lidském organismu se chrom může vyskytovat z konzumace potravin, vod obsahujících chrom nebo dýcháním ze vzduchu. Zajímavostí je, že šestimocný chrom se do lidského organismu dostává mnohem snadněji než trojmocný chrom, nicméně po vniknutí do organismu dochází k přeměně na trojmocný. [124] [131] Šestimocný chrom je považován za smrtelný při dávce vyšší než 3 g pro dospělého člověka. [132] [133]

Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (anglicky: International Agency for Research on Cancer, zkráceně IARC) tuto škodlivost pro člověka dokázala. Tato mezinárodní agentura, která je součástí Světové zdravotnické organizace (anglicky World Health Organization, zkráceně WHO), sídlící ve městě Lyon koordinovala tento specifický výzkum rakoviny. IARC vede oficiální databázi kategorizující karcinogeny a rozděluje chemické látky do několika skupin, přičemž dichroman draselný je zařazen do

skupiny 1, tato kategorie je určena jako: „*prokázaný karcinogen pro člověka*“. [134] Pro sloučeniny Cr (VI) platí v České republice následující limity v ovzduší pracovišť: PEL – $0,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, NPK – P – $0,1 \text{ mg m}^{-3}$. [122]

4.3 Chrom ve vodném prostředí

Ve vodě je antropogenním zdrojem chromu odpadní voda zejména z oblastí ocelářství (žáruvzdorná ocel), kožedělného a textilního průmyslu, barevné metalurgie a povrchové úpravy kovů, zde je součástí barvicích lázní a vrtných kalů. Tyto sloučeniny chromu z výše uvedeného průmyslu se následně váží na odpadní a další materiály. Následně se usazují na dně, přičemž jen malé množství se ve vodě rozpustí. Tyto rozpustné chromové sloučeniny mohou ve vodě přetrvávat několik let, než dojde k jejich usazení na dno. Fauna vody, zejména ryby nejsou tímto moc ohroženy, neboť se v jejich tkáních nehromadí. Mezi další zdroje patří inhibitory koroze často využívané v chladicích okruzích, při čištění kotlů nebo při rozvodu teplé vody. Taktéž jsou vysoké koncentrace šestimocného chromu zjišťovány ve vodě z hydraulických doprav popílků. Vzhledem k jeho vysoké toxicitě a potenciální karcinogenitě stanovila US EPA vypouštěcí limit Cr (VI) na $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ oproti celkovému chromu na 2 mg l^{-1} . [135] [136]

Redukce Cr (VI) na Cr (III) a oxidace Cr (III) na Cr (VI) je ve vodě zkoumána intenzivně. Redukce Cr (VI) na Cr (III) se ve vodě objevuje v podmínkách, kdy jsou přítomna redukční činidla, jako jsou organické látky, sulfan, síra, pyrit nebo dusičnany. K redukci šestimocného chromu za anaerobních podmínek dochází v řádu několika dní. Snížení Cr (VI) organickými sedimenty byla mnohem pomalejší a je závislá na množství organického materiálu a na redoxním stavu vody. Obecně platí, že redukce Cr (VI) na Cr (III) je rychlá za kyselých podmínek. [137] [138]

Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 2) je možné vidět názorně nakládání s chromem a jeho sloučeninami ve vybraných odvětvích průmyslu České republiky.



Obrázek 2: Nakládání s chromem a jeho sloučeninami v průmyslu České republiky, převzato z [129]

Do podzemní vody nebo do půdy může unikat chrom z nezabezpečených skládek nebo při nakládání s odpady s obsahem chromu, mezi něž patří například odpady z pokovování, komunální odpad nebo odpadní kaly. Při výše uvedených zdrojích, kde se dostává chrom do vody z půdy je rychlost jeho rozšíření závislá na faktorech a typu půdy, včetně podmínek v životním prostředí, které ovlivňují hloubku jeho zasažení území, zejména zdroje podzemní vody, včetně studní v těchto lokalitách. [139]

V roce 1998 byla ve vodním toku České republiky naměřena nejvyšší roční hodnota $C_{90} = 92,46 \text{ mg l}^{-1}$ na profilu 1123 v Ústí nad Labem, řeka Bílina. Je důležité upozornit, že zde byl naměřen v roce 2001 i dosud nejvyšší roční aritmetický průměr koncentrace chromu v plaveninách ze všech řek České republiky, tedy 470 mg kg^{-1} . V podpovrchové vodě byla naměřena v roce 1996 Českým hydrometeorologickým úřadem dosud nejvyšší hodnota ročního aritmetického průměru koncentrace chromu ($0,2325 \text{ mg l}^{-1}$) v Tišicích. [139]

4.4 Metody odstranění

Metody odstraňování vykazují v současné době sníženou účinnost při nízkých koncentracích. Mezi metody odstraňování patří metody konvenční a biologické.

Konvenční metoda odstranění chromu z odpadní vody se provádí například chemickým srážením, redukcí Cr (VI) na Cr (III) za použití redukčních činidel před srážením, poté se nejčastěji provádí filtrace. Další metody spočívají zejména v adsorpci na bázi přírodních nebo syntetických médií, nebo metody chelatační, výměny iontů,

membránové separace, odpařováním, elektrolýzou a v neposlední řadě extrakcí rozpouštědlem.

Hlavní nevýhodou těchto konvenčních metod jsou ekonomické podmínky, tedy vysoké investice do metod, dále pak navíc opakující se náklady na neúplné odstranění kovu. Rovněž je i nevýhoda generování toxického kalu nebo jiných odpadních produktů, které ještě navíc vyžadují bezpečnou likvidaci. Právě nejvýhodnější se jeví metoda technicko-ekonomického charakteru pro odstraňování těžkých kovů, tedy biosorbce. [65] Proto se aplikace biologických materiálů pro odstranění těžkých kovů dostává do popředí a s velkým zájmem je i sledována. Například studie biosorpce pomocí mrtvé biomasy *Aspergillus Niger* pro mořské sorbce dokázala vysokou míru odstranění Cr (VI) v návaznosti na snížené hodnotě pH a koncentraci biomasy. [140] - [146]

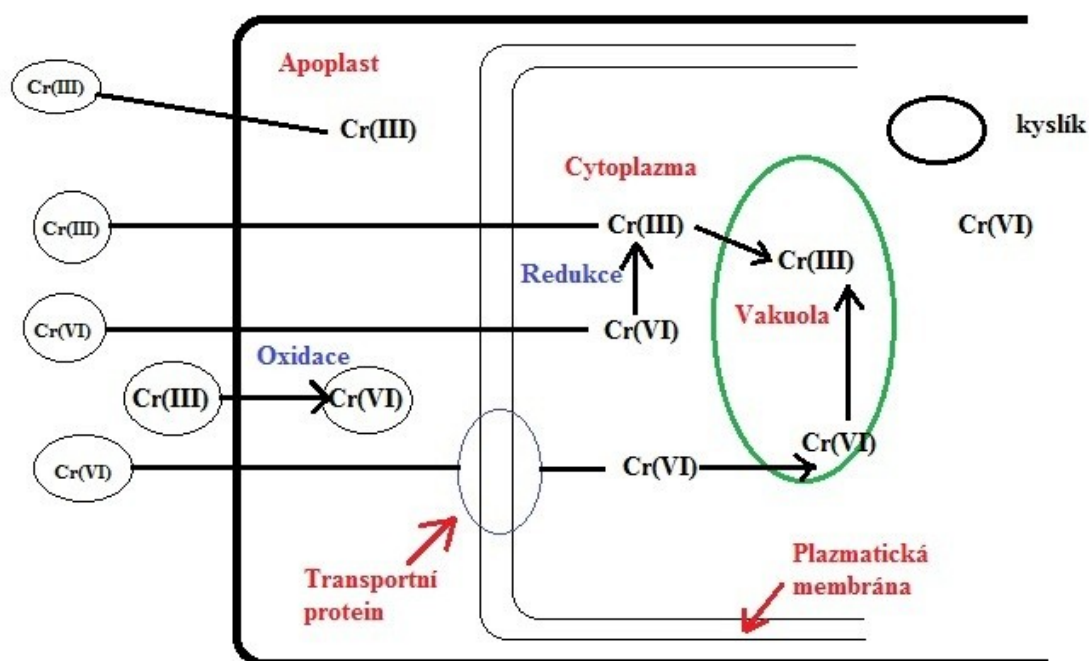
Například odpadní čajové lístky byly zkoumány jako možný adsorbent využitelný pro odstranění Cr (VI) z vodného prostředí [147]. Mezi další biosorbent patří podzemnice (*Arachis*), pomocí které byl po chemické úpravě odstraněn šestimocný chrom do 5 h, přičemž hodnota pH roztoku byla 3,0 [148]. Dalším biosorbentem, který byl studován na biosorpci Cr (VI), byly slupky banánu, pomocí které bylo odstraněno 131,56 mg g⁻¹ [149]. Mezi zemědělské odpadní produkty zkoumané pro odstranění šestimocného chromu z vodného prostředí patří také slupka z plodu oslízaka líbezného (*Aegle marmelos correa*), která tento kov odstranila při pH = 2,0 za 240 min. [150]

Tomuto prvku se věnuje mnoho pozornosti, o čemž svědčí i tyto nejnovější metody, mezi něž patří i Fe₃O₄ ZrO₂ nano-magnetická metoda, kde za pomoci magnetických částic byly použity extrakční techniky ve spojení s plamennou atomovou absorpční spektrometrií, která stanovila chrom v životním prostředí a hlavně v biologických vzorcích. Následně se chrom odstraňoval pomocí pryskyřice – Dowex M4195, Amberlite XAD – 1180, Chromosorb 108. [151] - [154]

Pochopením procesu příjmu kovu rostlinou je základem biosorpčního mechanismu. Během procesu příjmu, probíhá první interakce chromu s rostlinou. Rostliny nemají specifické mechanismy pro jeho využívání, neboť je chrom toxický a neesenciální prvek pro rostliny. Příjem tohoto kovu probíhá přes nosiče, které používají rostliny pro příjem specifických základních kovů určených pro metabolismus rostlin. Kovová speciace, akumulace a translokace určují toxické účinky chromu. Cesta Cr (VI) by se dala

nazvat aktivním mechanismem, ve kterém reprezentují základní nosiče anionty (Fe, S, P), které tzv. soutěží o navázání se s chromem.

Studie zasažených rostlin Cr (VI) ukázaly, že se vysoce akumuluje v kořenech, je tedy imobilizován ve vakuolách, čímž je činí méně toxickými. Následně přechází přes endodermis, symplast, kde se Cr (VI) redukuje na Cr (III), který je mnohem méně toxický. Tento proces probíhá uvnitř buňky, je popsán na následujícím obrázku (Obrázek 3). [155]



Obrázek 3: Hypotetický model dopravy chromu v buňce rostlin, převzato a upraveno z [155]

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části se zabývám studiem biosorpce těžkého kovu Cr (VI) na studovaný biosorbent. Pecky meruněk jsou odpadní biomasou, kterou se zabývám v této diplomové práci. Jednotlivé kapitoly zabývají především detailní metodikou odběru a úpravy biosorbentu, včetně její zrnitostní, tepelné a chemické úpravy. V dalších kapitolách se zabírám studiem optimálních podmínek sorpce, ve své diplomové práci se zaměřuji na vliv hodnoty pH.

5.1 Metodika odběru a úpravy vzorku

Plody meruněk z (*Prunus armeniaca*) jsem sbíral od června 2013 do října 2013 na Jižní Moravě. Abych dosáhl, co možná nejlepších vazebných podmínek, upravil jsem tento biosorbent chemicky. Po velmi pečlivém vyjmutí pecek z plodu, jsem je nechal vysušit při pokojové teplotě (20 °C). Po vysušení byly tyto pecky podrceny na mobilním drtiči typu Raptor 624, modelu HT 6523 od společnosti Werco, která jej vyrábí v České republice. Následně byl výsledný materiál nadrcen na ještě menší velikost, na laboratorním mlýnu typu IKA A11 Basic od společnosti IKA-Werke, která jej vyrábí v Německu.

5.1.1 Zrnitostní úprava

Zrnitostní úprava podrcených pecek spočívala v jejich síťování na nerezových sítích typu fa Retsch, vyrobených v Německu, na zrnitostní frakce 1 – 2 mm, 0,5 – 1 mm a < 0,5 mm. Biosorbent, který jsem použil, je před jeho mechanickou úpravou uveden na níže uvedeném obrázku (Obrázek 4).



Obrázek 4: Biosorbent pecky meruněk (*Prunus armeniaca*) před mechanickou úpravou

5.1.2 Tepelná a chemická úprava

Tepelná úprava biosorbentu probíhala po rozdrcení pecek na mobilním drtiči. Následně jsem tyto rozdrcené pecky nechal vysušit při teplotě 105 ± 1 °C. Tyto rozdrcené pecky byly usušeny do konstantní hmotnosti v sušárně ECOCELL standart od firmy fa BMT, a.s. – MM Group z České republiky.

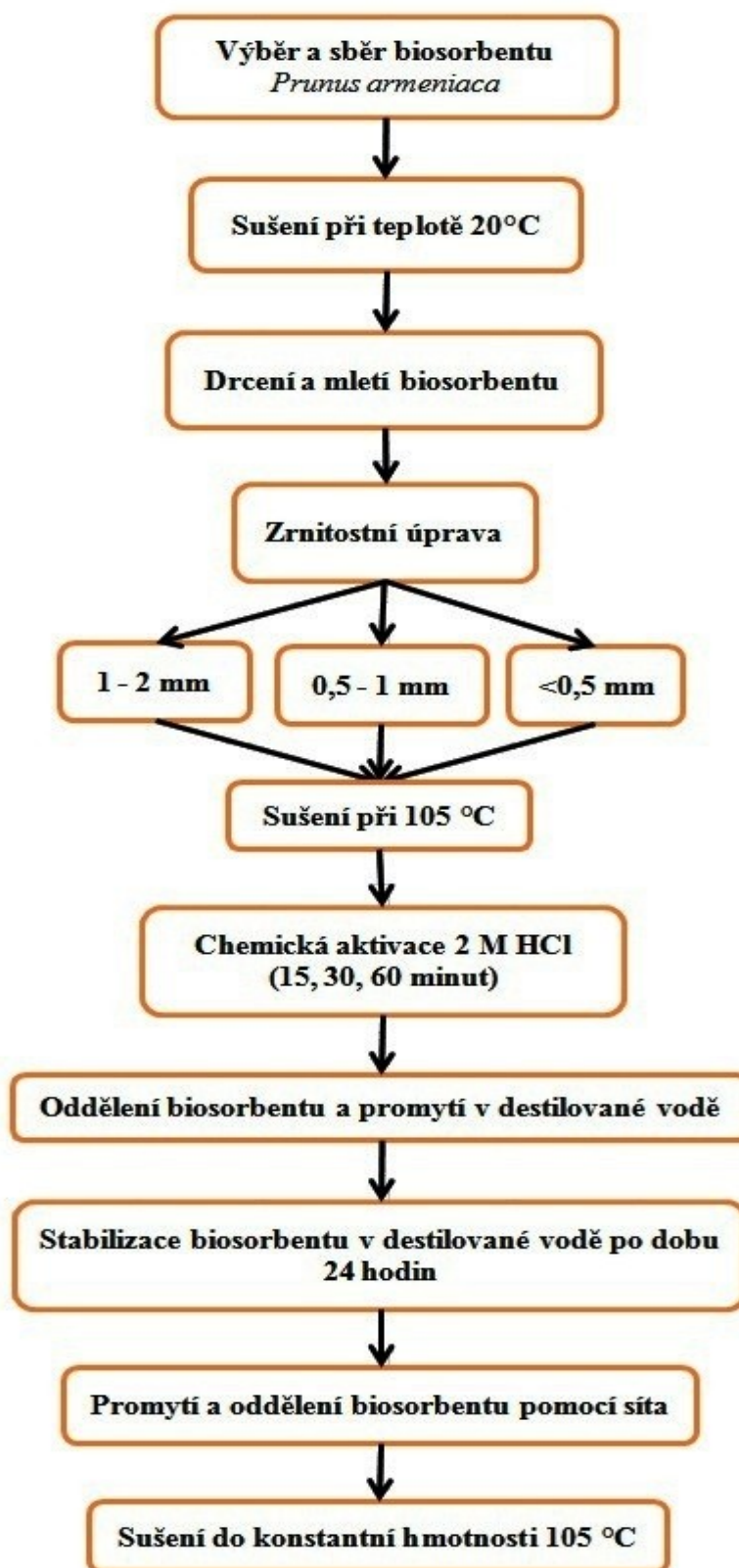
Chemická úprava biosorbentu spočívala v jeho aktivaci aktivačním činidlem, tedy kyselinou chlorovodíkovou (HCl) o molární koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$. Aktivační činidlo bylo zvoleno na základě výzkumů akademických prací a vědeckých článků, kde kyselina jakožto aktivační činidlo byla mnohem účinnější než například hydroxid sodný jakožto problémové aktivační činidlo v souvislosti se změnou hodnoty pH. Na každý gram biosorbentu příslušné zrnitostní frakce bylo přidáno 20,0 ml aktivačního činidla dané koncentrace (2-M HCl). Navážka byla provedena na analytických vahách typu TB-215D společnosti Denver Instrument z Německa. Vzorky biosorbentu byly aktivovány mícháním v třepacím inkubátoru typ IKA KS 4000 i control od firmy IKA - WERKE GMBH & CO. KG z Německa, při konstantních otáčkách 150 otáček za minutu (Obrázek 5).



Obrázek 5: Třepací inkubátor typ IKA KS 4000i control

Délka aktivace probíhala, pro každou zrnitostní třídu, po dobu 15, 30 a 60 min. Jakmile byl ukončen proces aktivace, byl biosorbent odseparován od aktivačního činidla přes síto a pečlivě propláchnut destilovanou vodou. Tento krok byl důležitý, protože bylo nutné odstranit případné zbytky aktivačního činidla. Chemicky modifikovaný biosorbent

byl pak vysušen do konstantní hmotnosti a připraven pro další experimenty. Schéma uvedené metodiky je uvedené na následujícím obrázku (Obrázek 6).



Obrázek 6: Schéma metodiky úpravy biosorbentu

5.2 Metodika studia termodynamiky

Teplotní závislost adsorpčního procesu je spojen s několika významnými termodynamickými parametry. Chemicky upravené vzorky zrnitostní frakce, která byla vyhodnocena jako nejlepší, tedy $< 0,5$ mm, jsem navážil přesně 1,000 0 g. Tyto navážky spolu s přesným číselným označením vzorků byly zaznamenány do laboratorního deníku, aby byly použity pro výpočet adsorpční kapacity q . Vliv teploty, jakožto fyzikální parametr, který je závislý na převládajícím ději biosorpčního procesu, byl testován pro teplotu $20; 30$ a 40 ± 2 °C a to v závislosti na expoziční době. Experimenty byly realizovány v třepacím inkubátoru. Je nutné zde upozornit, že biosorbent pecky meruněk byl vždy přidán do aplikačního modelu roztoku Cr (VI) až poté, co měl požadovanou hodnotu teploty. Ta byla kontrolována teplotním čidlem. V tuto chvíli jsem měřil dobu kontaktu biosorbentu. Koncentrace biosorbentu byla $20,0 \text{ g l}^{-1}$.

Následně po uplynutí časových intervalů (10, 20, 30, 40, 50, 60, 120 a 240 min.) jsem obsah jednotlivých vzorkovnic přefiltroval přes filtrační papír o hustotě 84 g m^{-3} . Poté, co jsem odebral vzorky z filtrátu, jsem u nich spektrofotometricky analyzoval výstupní koncentraci c_c Cr (VI). Po dosažení výstupní c_c a vstupní c_0 koncentrací, do níže uvedené rovnice (viz rovnice 1, kap. 3.2.1 Kinetické modely), jsem získal příslušné adsorpční kapacity kovu q .

$$q = \frac{V \cdot (c_0 - c_c)}{m}$$

kde je:

- q adsorpce rozpuštěné látky neboli adsorpční rovnovážná kapacita, (mg g^{-1}),
- V objem sorbátu, (l),
- c_0 počáteční koncentrace kovu v objemu roztoku, (mg l^{-1}),
- c_c rovnovážná (zbytková) koncentrace rozpuštěné látky v roztoku, (mg l^{-1}),
- m hmotnost sorbentu, (g).

Termodynamické parametry jako je změna entropie ΔS^0 , změna Gibbsovy energie ΔG^0 a změna entalpie ΔH^0 jsou velmi důležité faktory ovlivňující studovanu biosorpci kovu, neboť je s nimi spojena závislost teploty na tomto adsorpčním procesu. Pro výpočet těchto uvedených termodynamických parametrů byly použity následující rovnice 8 - 10 (viz kap. 3.3 Ovlivňující faktory):

$$\Delta S^0 = \left(\frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \right)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta H^0 = \left[\frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \right] \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right)$$

kde je:

R univerzální plynová konstanta, (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹),

T termodynamická teplota, (K),

K, K₁ a K₂ rovnovážné konstanty při absolutních teplotách T, T₁ a T₂, (K).

Pro výpočet rovnovážných konstant K₁ a K₂ byla použita rovnice 11:

$$K = \left(\frac{q}{c_c} \right)$$

Kde, q je definováno jako rozpuštěné množství látky (adsorbované) na jednotku hmotnosti adsorbentu při rovnováze, adsorpční kapacita (mg g⁻¹), c_c je rovnovážná koncentrace adsorbátu v roztoku (mg l⁻¹).

Veškeré výpočty termodynamických parametrů, byly důležité z důvodu zjištění, zda je zkoumaný jev, který je předmětem této diplomové práce, endotermický nebo exotermický. Mezi další zjištění, pro které jsou výše uvedené výpočty nutné, jsou z hlediska biosorpčního, tedy, zda bude probíhat samovolně nebo spontánně, či snad zda adsorpce je fyzikální nebo se jedná o chemisorpci.

5.3 Metodika stanovení hodnoty pH

Pro zkoumání této nejvýznamější podmínky pro proces biosorpce jsem si zvolil hodnoty pH 1,1; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 a 6,0. Pro přípravu roztoků, které měly mít konkrétní hodnotu pH, byl, jako rozpouštědlo, používán pufr o příslušné hodnotě pH (1,1; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 a 6,0). Tak byla zajištěna jeho konstantní hodnota v roztoku. Kontrola hodnoty pH byla ověřována stolním pH metrem typu ION 340i (WTW, Česká republika).

Veškeré vzorky (*Prunus armeniaca*), které byly mechanicky, chemicky a tepelně upraveny, jsem navážil po 1,000 0 g. Poté jsem si připravil modelový roztok Cr (VI) o koncentraci 100 mg l⁻¹, která je podle studií pro danou navážku optimální. Následně jsem přidal 50,0 ml roztoku Cr (VI) o konkrétní hodnotě pH. Výsledná koncentrace biosorbentu tedy byla 20 g l⁻¹.

Vzorkovnice s biosorbentem jsem umístil na laboratorní třepačku a nechal je třepat při konstatním čase $t = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240$. Po uplynutí časového intervalu jsem daný vzorek odebral a přefiltroval přes filtrační papír o hustotě 84 g m^{-2} .

5.4 Metodika studia rovnováhy

Pro studium adsorpčních izoterem byla připravena řada modelových roztoků Cr (VI) o různých vstupních koncentracích roztoků Cr (VI), (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 900 a $1\,000 \text{ mg l}^{-1}$). Všechny modelové roztoky byly připraveny rozpuštěním potřebné koncentrace Cr (VI) rozpuštěné v pufru o hodnotě $\text{pH}=1,1$. K popisu adsorpčních izoterem byl použit Langmuirův a Freundlichův model, oba v linearizované i nelinearizované formě.

Tvar Freundlichovy rovnice naznačuje, že energie adsorpce po zaplnění adsorpčních center adsorbentu exponenciálně klesá. Pro adsorpci z roztoku, je Freundlichova rovnice v nelineárním tvaru reprezentována následujícím vztahem (viz Rovnice 6, kap. 3.2.2 „Rovnovážné modely“):

$$q = K_F c_c^{1/n}$$

kde je:

K_F Freundlichova konstanta, známa také jako Freundlichova kapacita, (mg g^{-1}),

$1/n$ Freundlichova konstanta, označující intenzitu adsorpce,

q adsorpce rozpuštěné látky, neboli adsorpční rovnovážná kapacita, (mg g^{-1}),

c_c rovnovážná (zbytková) koncentrace rozpuštěné látky v roztoku, (mg l^{-1}).

Freundlichova rovnice v lineárním tvaru je vyjádřena následovně (viz Rovnice 7, kap. 3.2.2 „Rovnovážné modely“):

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_c$$

Freundlichova konstanta K_F souvisí s maximální vazebnou kapacitou, konstanta n zase slouží k popisu afinity vazebných míst k Cr (VI). Hodnoty K_F a n lze získat ze sklonu a průsečíku přímky vyjadřující závislost $\log q$ na $\log c_c$. Obě Freundlichovy konstanty ovlivňují model adsorpční izotermy. Čím vyšší jsou jejich hodnoty, tím vyšší je adsorpční kapacita pro daný kov. Obě Freundlichovy konstanty byly stanoveny empiricky.

Langmuirův model v lineární a nelineární formě je vyjádřen následujícími vztahy (viz Rovnice 4 a 5, kap. 3.2.2 „Rovnovážné modely“):

$$\frac{c_c}{q} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{c_c}{q_{\max}} \quad \text{nelineární tvar}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{c_c} \quad \text{lineární tvar}$$

kde je:

q adsorpce rozpuštěné látky, neboli adsorpční rovnovážná kapacita, (mg g^{-1}),

q_{\max} maximální adsorpční kapacita rozpuštěné látky, (mg g^{-1}),

c_c rovnovážná (zbytková) koncentrace rozpuštěné látky v roztoku, (mg l^{-1}),

b konstanta související s energií adsorpce,

K_L Langmuirova konstanta, koeficient afinity mezi sorbentem a sorbátem, odvozený od konstanty afinity K ($b = 1/K$).

Langmuirova konstanta K_L se stanovuje empiricky a vyjadřuje afinitu vazebných míst k Cr (VI).

Pro výpočet separačního faktoru R_L byl použit následující vztah, viz rovnice 12:

$$R_L = \frac{1}{1 + b c_0}$$

kde je:

b parametr z rovnice přímky,

c_0 počáteční koncentrace kovu v roztoku, (mg l^{-1}).

5.5 Metodika stanovení Cr (VI) spektrofotometrem

Při stanovení chromu (VI) jsem použil spektrofotometrický přístroj DR 2800 společnosti HACH LANGE GmbH z Německa (Obrázek 7) dle ČSN ISO 11083 (75 7424) Jakost vod – Stanovení chromu (VI) – Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكarbazidem.

Nejprve jsem si připravil 2,858 5 g dichromanu draselného – analytické čistoty ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a., Penta), který jsem následně rozpustil v destilované vodě, čímž jsem získal zásobní roztok o koncentraci $1,000\ 0\ \text{g l}^{-1}$, který byl používán pro přípravu jednotlivých modelových roztoků o různých koncentracích Cr (VI). Pokud bylo nutné připravit roztok o dané koncentraci Cr (VI) a určité hodnotě pH, byly pro jejich přípravu používány pufrы o příslušné hodnotě pH.



Obrázek 7: Spektrofotometrický přístroj HACH LANGE GmbH

Princip stanovení obsahu šestimocného chromu ve vodném roztoku je chemická reakce 1,5-difenylylkarbazidu na 1,5-difenylylkarbazon, který s chromany nebo dichromany v kyselém vodním prostředí tvoří červeno-fialově zbarvený komplex. Absorbance zabarveného roztoku je v lineárním vztahu s koncentrací Cr (VI) a měří se fotometricky při vlnové délce 540 nm. Celkový chrom přítomný v roztoku byl stanoven stejným postupem popsaným pro stanovení Cr (VI) po oxidaci přítomného Cr (III) s přebytkem manganistanu draselného (KMnO_4 p.a., Penta). Uváděná adsorpční kapacita ve výsledcích byla vypočtena z rozdílu mezi počáteční koncentrací šestimocného chromu c_o a konečnou koncentrací celkového chromu c . Rozdíl mezi konečnou koncentrací celkové chromu a konečnou koncentrací Cr (VI) představuje koncentraci Cr (III).

5.6 Metodika hodnocení

Všechny experimenty byly prováděny třikrát vždy tentýž den, abych získal střední hodnotu naměřených dat. Pro jejich zpracování jsem použil program Microsoft Excel 2007. V tomto programu jsem za použití funkce FORECAST získal hodnotu, díky které lze odhadnout nebo vypočítat při stabilním základě existujících hodnot, hodnotu vnitřní adsorpční rovnováhy K .

Korelační koeficient R^2 pohybující se v intervalu $\{-1;1\}$, jsem získal rovněž výše uvedeným způsobem za použití funkce Forecast, kde jsem díky tomuto mohl sestavit grafy. Pokud se hodnota korelačního koeficientu blíží k 1, dochází k vyšší korelaci mezi

vypočtenými a experimentálními daty. Pokud byl korelační koeficient R^2 větší než 0,95, vyhodnotil jsem je jako analyticky významnou hodnotu, vzhledem k tomu, že se jednalo o reálné vzorky.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole se zaměřím na vyhodnocení výsledků získaných v rámci studia vlivu velikosti částic na biosorpci, termodynamických paramterů a vlivu hodnoty pH. Tuto rozsáhlou kapitolu jsem rozdělil na vliv zrnitostní úpravy, termodynamiku, vliv hodnoty pH na biosorpci a rovnovážný mechanismus, pro lepší pochopení studovaného biosorbentu. V podkapitole vliv zrnitosti se zabývám zjištěním vlivu zrnitostní frakce úpravy biosorbentu pro likvidaci Cr (VI) z vodného prostředí. V podkapitole termodynamika jsou uvedeny výpočty při různých teplotách, které jsou důležité pro vyhodnocení termodynamických parametrů. V podkapitole vliv hodnoty pH na biosorpci, se zabývám vlivem hodnoty pH na mechanismus biosorpce. V závěru této kapitoly se budu zabývat studiem rovnováhy biosorpčního procesu.

6.1 Vliv zrnitostní úpravy na biosorpci

V diplomové práci byl studován vliv zrnitostní úpravy na účinnost biosorpce. Testovány byly tři zrnitostní třídy: 1 - 2 mm; 0,5 - 1 mm a < 0,5 mm. Aktivačním činidlem byla kyselina chlorovodíková o koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$. Studována byla doba aktivace 15, 30 a 60 min. Na základě získaných výsledků (Tabulka 4) byla zvolena jako nejlepší doba aktivace 15 min a velikost částic <0,5 mm. Pro ověření významu chemické modifikace byly jako srovnávací vzorek použity chemicky nemodifikované pecky meruněk (*Prunus armeniaca*), jejichž procentuální účinnost byla, v porovnání s chemicky modifikovaným materiálem, cca o 3 - 5 % nižší v závislosti na velikosti částic.

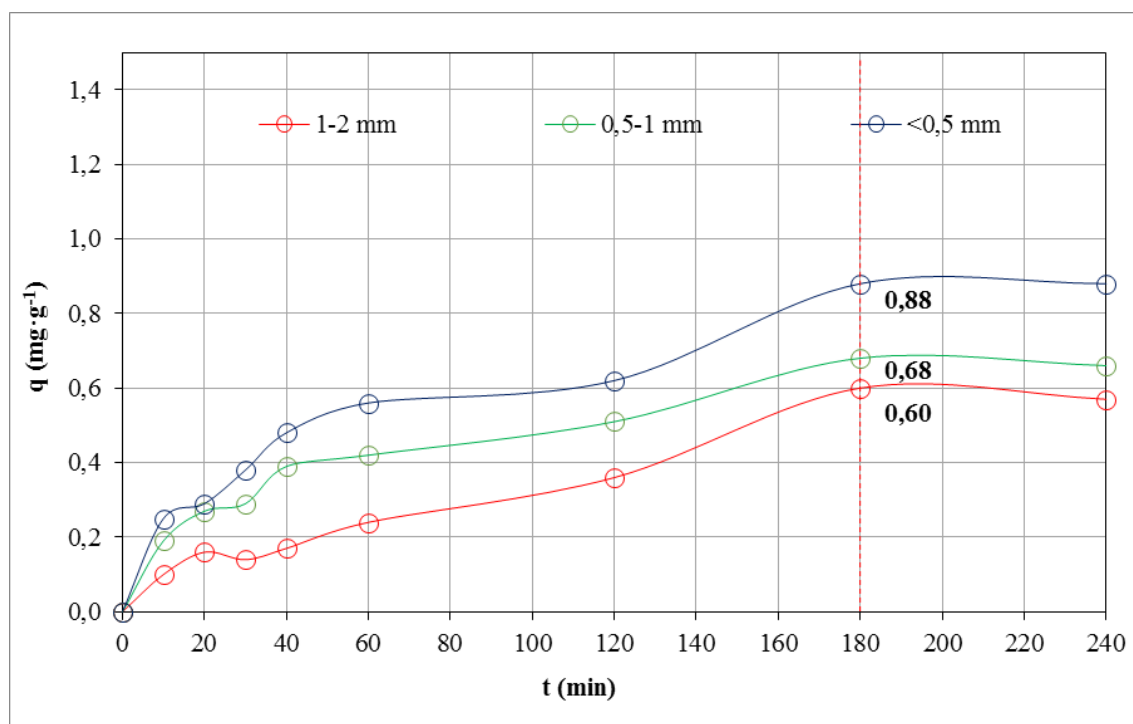
Tabulka 4: Výsledky chemické modifikace pecek meruněk (*Prunus armeniaca*) kyselinou HCl o koncentraci 2 mol l^{-1} pro různé zrnitostní frakce, dobu aktivace;

Koncentrace mol l^{-1}	Doba aktivace min	Velikost částic mm	Sorpční kapacita q_{180} mg g^{-1}
2,0	15	1-2	0,60
	30		0,52
	60		0,58
	15	0,5-1	0,68
	30		0,61
	60		0,57
	15	<0,5	0,88
	30		0,79
	60		0,80

Standardní podmínky: $c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; $c_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$; bez úpravy pH; rychlost míchání 150 otáček za minutu; $t = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; doba kontaktu 180 min.

Uvedené výsledky jsou vždy posuzovány s ohledem na nejlepší výsledek účinnosti pecek meruněk, tj. expoziční čas 180 min, kdy byla zjištěna nejvyšší sorpční kapacita ($q_{180} = 0,88 \text{ mg l}^{-1}$) u vzorku aktivovaného HCl o koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ po dobu 15 min.

Jedním z faktorů, který by mohl mít pozitivní/negativní vliv na biosorpční mechanismus, je velikost částic. Závislost sorpční kapacity q na velikosti částic pro nejlepší aktivační činidlo (HCl o koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ doba aktivace 15 min) pomocí chemicky modifikovaných pecek meruněk v různých expozičních časech 10; 20; 30; 40 60; 120; 180 a 240 min jsou graficky znázorněny na níže uvedeném grafu (Obrázek 8).



Obrázek 8: Vliv velikosti částic chemicky modifikovaných pecek meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; $c_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; $t = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 2-M HCl; doba aktivace 15 min)

Z grafu vyjadřujícího závislost sorpční kapacity q na velikosti částic použitého biosorbentu pro různou dobu expozice je patrné, že tvar křivek je pro všechny zrnitostní frakce přibližně shodný. Jediný pozorovatelný rozdíl je v účinnosti biosorbentu o příslušné velikosti částic. Schopnost chemicky modifikovaných pecek meruněk odstraňovat Cr (VI) za daných podmínek lze celkově vyhodnotit jako velmi nízkou (cca 18%). S největší pravděpodobností to bude souviset s hodnotou pH filtrátu a s tím související nedostatečnou porotonací povrchu použitého biosorbentu. Lze proto předpokládat, že při změně hodnoty pH se biosorpční kapacita může ještě zlepšit.

Závěr: Pro všechny další experimenty bude proto používána zrnitostní frakce chemicky modifikovaných pecek meruněk <0,5 mm, která bude chemicky modifikována HCl o koncentraci 2,0 mol l⁻¹ (doba aktivace 15 min). Kontaktní doba byla určena, na základě nejvyšší rovnovážné sorpční kapacity, na 180 min.

6.2 Termodynamika

V této kapitole se zabývám parametry jako je změna entropie, změna Gibbsovy energie a změna entalpie, což jsou ve své podstatě výsledky zkoumaných termodynamických parametrů, které byly studovány pro tři teploty 293,15 K (20 °C); 303,15 K (30 °C) a 313,15 K (40 °C). Tyto výsledné hodnoty jsou důležité pro posouzení, zda bude biosorpce probíhat samovolně a jaká teplota bude pro odstranění Cr (VI) z vodného prostředí nejoptimálnější.

Pokud dochází ke změně entropie ΔS , lze tak získat informace o určité náhodnosti průběhu děje, dokonce i míry samovolnosti děje. Změna entalpie byla pro všechny výše uvedené teploty stejná. Při změně Gibbsovy energie ΔG lze určit, zda je děj samovolný nebo ne. V neposlední řadě má vypovídající schopnost i změna entalpie ΔH . Zde se posuzuje její znaménko, které nám dává informaci, zda se jedná o děj exotermický nebo endotermický. Následně dochází k posouzení, zda biosorpce lépe probíhá za nižších teplot nebo za vyšších. V případě, že je změna entalpie kladná, jedná se o chemisorpci, která se bude na daném mechanismu podílet. Pokud je znaménko změny entalpie záporné, dochází k fyzikální adsorpci. Teplotní závislost adsorpčního procesu je spojena s několika významnými termodynamickými parametry, které jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 5).

Tabulka 5: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) modifikované biomasy pecek meruněk ($c_s = 20$ g l⁻¹; $c_0 = 100$ mg l⁻¹; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo 2-M HCl; doba aktivace 15 min; doba sorpce 180 min)

Teplota K	ΔG kJ mol ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J mol ⁻¹	R ²
293,15	-12,47	-1 835	42,54	0,949
303,15	-32,44		107,00	0,933
313,15	-18,14		57,93	0,997

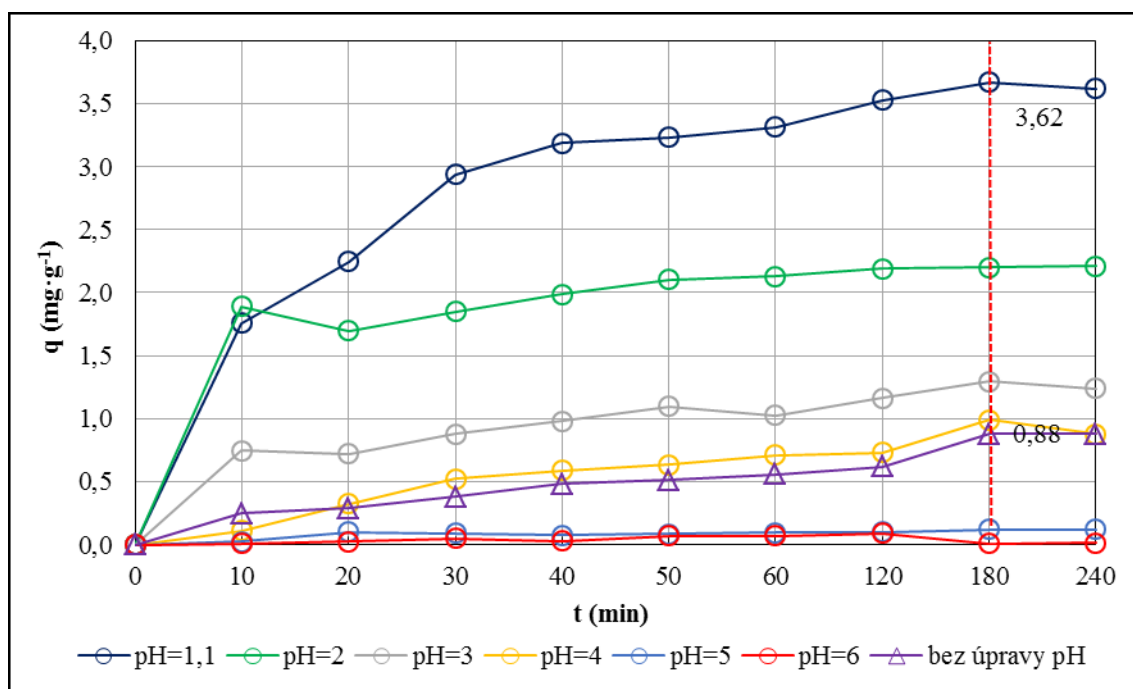
Největší změna Gibbsovy energie ($\Delta G = -32,44$ kJ mol⁻¹) nastala při teplotě 303,15 K (30 °C), jelikož se jedná o změnu negativní ($\Delta G < 0$), je možné konstatovat, že tato biosorpce Cr (VI) bude probíhat samovolněji při nižší teplotě než při vyšší, byť se hodnoty teploty liší pouze o 10 K. Při vyšší teplotě, tedy 313,15 K je změna Gibbsovy

energie ($\Delta G = -18,14 \text{ kJ mol}^{-1}$), tedy vlastně více jak poloviční oproti získaným datům při teplotě 293,15 K ($\Delta G = -32,44 \text{ kJ mol}^{-1}$). Vzhledem k tomu, že je změna entalpie záporná, bude se patrně jednat o fyzikální adsorpci. Změna entropie je nejvyšší při 303,15 K s hodnotou $\Delta S = 107,00 \text{ J mol}^{-1}$. S takto vysokou hodnotou, která je dvojnásobná oproti ostatním je možné říci, že děj je vysoce pravděpodobně náhodný, čímž je možné, že pohyb částic je neuspořádaný na rozhraní pevné látky a roztoku při probíhající biosorpci. Tím je možné potvrdit, že děj probíhá samovolně při nižší teplotě. Adsorpční reakce bude mít exotermní charakter.

Závěr: Ve studovaném úzkém teplotním rozsahu 293 - 313 K (tj. 20 - 40 °C) probíhá reakce samovolně. Bude mít slabě exotermní charakter. Zvyšování teploty tedy nebude mít proto velký význam.

6.3 Vliv hodnoty pH na biosorbci

Proces biosorpce ovlivňuje velmi důležitý faktor a tím je hodnota pH. Biosorpce Cr (VI) byla v diplomové práci zkoumaná pro hodnoty pH 1,1; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0. Pro důkladnější srovnání jsem zde použil i vzorek, který nebyl chemicky modifikován. Grafické vyjádření vlivu hodnoty pH na odstranění Cr (VI) z vodného roztoku v závislosti na době kontaktu je znázorněno na níže uvedeném grafu (Obrázek 9).



Obrázek 9: Vliv hodnoty pH na odstranění Cr (VI) chemicky modifikovanými peckami meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; $c_i = 100 \text{ mg l}^{-1}$; 150 otáček za minutu; $t = 25 \pm 2 \text{ °C}$; chemická modifikace 2-M HCl doba aktivace 15 min)

Na základě výsledků bylo prokázáno, že adsorpční kapacita biosorbentu byla nejvyšší ($q_{180} = 3,62 \text{ mg g}^{-1}$) pokud byla hodnota pH modelového roztoku snížena na hodnotu $\text{pH} = 1,1$. V porovnání s neaktivovaným biosorbentem ($q_{180} = 0,88 \text{ mg g}^{-1}$), při zachování stejné doby kontaktu tj. 180 min, došlo k výrazné biosorpční schopnosti studovaného biosorbentu za daných podmínek. Je zajímavé, že vzorky Cr (VI), které měly $\text{pH} = 6,0$ ($q_{180} = 0,01 \text{ mg g}^{-1}$) a $\text{pH} = 5,0$ ($q_{180} = 0,12 \text{ mg g}^{-1}$), vykazují mnohem nižší adsorpci než neaktivovaný vzorek, tedy hodnoty pro $\text{pH} = 5$ a pro $\text{pH} = 6$. V závislosti na zvýšení hodnoty pH z 1,1 na 6,0 se snížilo odstranění Cr (VI) ze 73 % na pouhých 7 %.

Z tohoto důvodu, je adsorpce chromu kriticky spojena s hodnotou pH roztoku. Při nízkých hodnotách pH jsou totiž funkční skupiny na povrchu biomateriálu protonovány a tak je omezen přístup kationtových druhů v důsledku odpuzivých sil. Naopak při zvyšování hodnoty pH, stupeň protonizace klesá a funkční skupiny se tak stanou záporně nabitě ($\text{pH} > \text{pK}_A$). Vodný roztok Cr (VI) existuje v pěti aniontových formách: H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, jejichž distribuce závisí nejen na hodnotě pH, ale i na celkové koncentraci chromu. Při hodnotách pH roztoku mezi 2,0 a 6,0 jsou pravděpodobně ionty Cr (VI) v roztoku ve formě HCrO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Při nižší hodnotě pH ($\text{pH} < 2,0$) jsou hlavními druhy $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$. Tyto aniontové druhy pak mohou být adsorbovány do protonovaných aktivních míst přítomných na povrchu biosorbentu.

Vzhledem ke speciaci studovaného kovu a faktu, že biosorpce kovů v podobě aniontů je neúčinnější v kyselém prostředí, byl pro studium vlivu pH testován pouze rozsah $\text{pH} = 1,1 - 6,0$. Hodnoty $\text{pH} > 6,0$ zde nebyly studovány, protože neexistuje žádné potvrzení adsorpce Cr (VI) při hodnotách pH vyšších než 6,0 a to v důsledku konkurence aniontů HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a OH^- o adsorpční místa. Spotřeba protonů H^+ prostřednictvím redukce Cr (VI) vede k vzestupu hodnoty pH roztoku. Jeho kontrola v systému v průběhu biosorpce je proto velmi důležitá. Tomu se právě předešlo použitím pufrů, takže bylo zaručeno, že hodnota pH byla po celou dobu experimentu konstantní.

V rámci studia vlivu hodnoty pH použitého modelového roztoku na odstranění Cr (VI) v závislosti na expozičním čase bylo experimentálně prokázáno, že snížením pH sorbátu na hodnotu 1,1 - 2,0 došlo k významnému zlepšení biosorpční schopnosti.

6.4 Rovnovážný mechanismus

Studium rovnovážného mechanismu biosorpce vychází z jednotlivých dílčích závěrů popsaných v rámci jednotlivých studií, které jsou popsány v předešlých

kapitolách. Pro níže uvedené adsorpční izotermu byl vybrán vzorek o zrnitostní frakci $> 0,5$ mm, který byl chemicky upraven kyselinou chlorovodíkovou (HCl) o koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ (doba aktivace 15 min). Rovnovážná data byla získána prostřednictvím změny počáteční koncentrace šestimocného chromu ($c_i = 100 - 1\,000 \text{ mg l}^{-1}$). Hodnota pH modelového roztoku byla 1,1, kdy byla zjištěna nejlepší biosorpční schopnost. Doba kontaktu byla 180 min, protože v něm byla ustavena adsorpční rovnováha mezi biosorbentem a sorbátem.

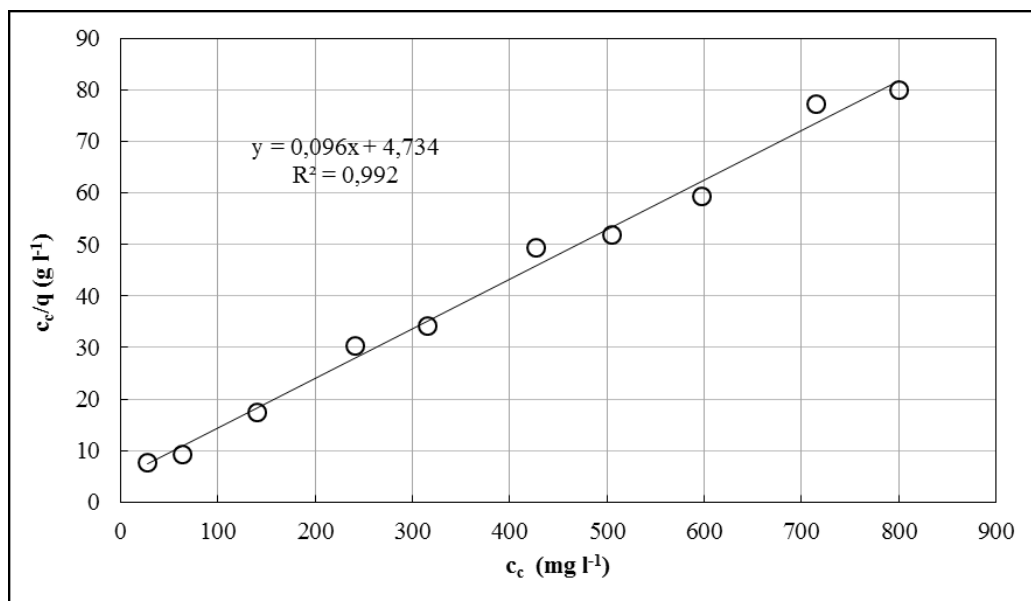
Rovnovážné adsorpční izotermu jsou velmi důležité pro porozumění mechanismu biosorpce. Hodnoty maximální adsorpční kapacity q_{max} a další konstanty obou použitých modelů jsou uvedeny v níže uvedené tabulce (Tabulka 6). K jejich modelaci byl použit model Freundlichovy a Langmuirovy adsorpční izotermu.

Tabulka 6: Konstanty izotermických modelů a korelační koeficienty adsorpce Cr (VI) chemicky modifikovanými peckami meruněk

Langmuir lineární					Freundlich lineární		
q_{180} mg g^{-1}	Q_{max} Mg g^{-1}	K_L l mg^{-1}	R_L pro $c_i = 1\,000 \text{ mg l}^{-1}$	R^2	K_f	n	R^2
10,00	10,37	0,020	$2 \cdot 10^{-4}$	0,992	1,97	3,95	0,828

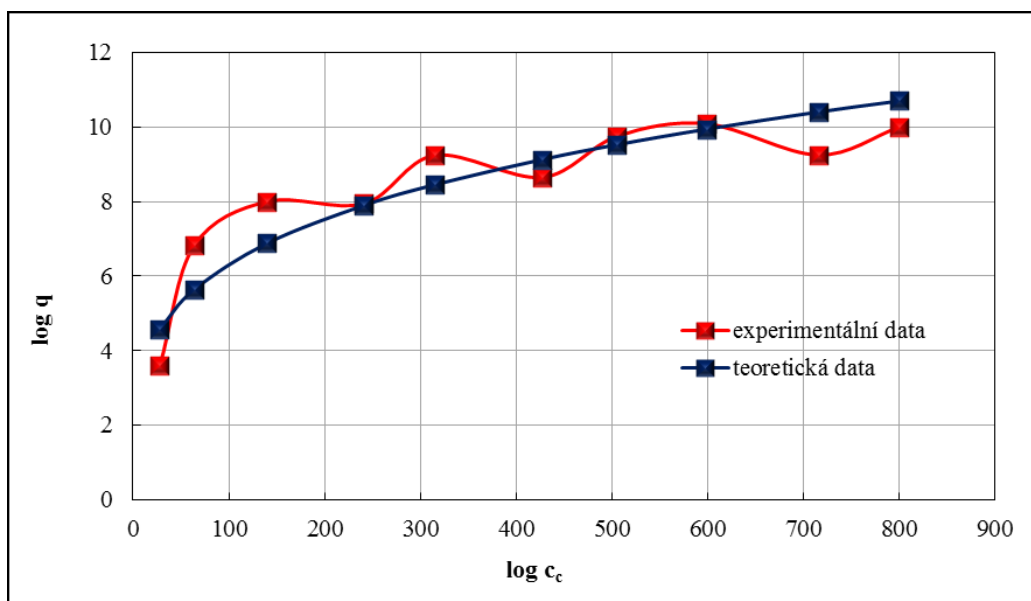
Z lineárního Langmuirova modelu byla vypočtena maximální biosorpční kapacita ($q_{max} = 10,37 \text{ mg g}^{-1}$), která byla ve velmi dobré shodě s experimentální hodnotou biosorpční kapacity ($q_{180} = 10,00 \text{ mg g}^{-1}$). Langmuirův model předpokládá, že k příjmu kovových iontů dochází na homogenním povrchu monovrstvy a nedochází k žádné interakce mezi adsorbovanými ionty. Vypočtená hodnota R_L sice splňuje podmínku $0 < R_L < 1$, nicméně její hodnota vypočtena pro nejvyšší použitou koncentraci Cr (VI), ($1\,000 \text{ mg l}^{-1}$) je tak nízká, že ji lze považovat prakticky za nulovou. Bude se proto patrně jednat o děj ireverzibilní a biosorbent tedy nebude za daných podmínek příliš vhodný pro odstranění Cr (VI) z reálného vzorku vody, pokud bude jeho koncentrace vyšší.

Graf vyjadřující závislost c/q na c_c napovídá, že experimentální data poměrně dobře odpovídají linearizované formě rovnice Langmuirovy izotermu a to v celém studovaném koncentračním rozsahu (Obrázek 10). Grafické vyjádření závislosti c/q na c_c je lineární ($R^2 = 0,992$), což znamená, že získaná adsorpční data bude možné dobře popsat pomocí rovnovážného modelu Langmuirovy izotermu.



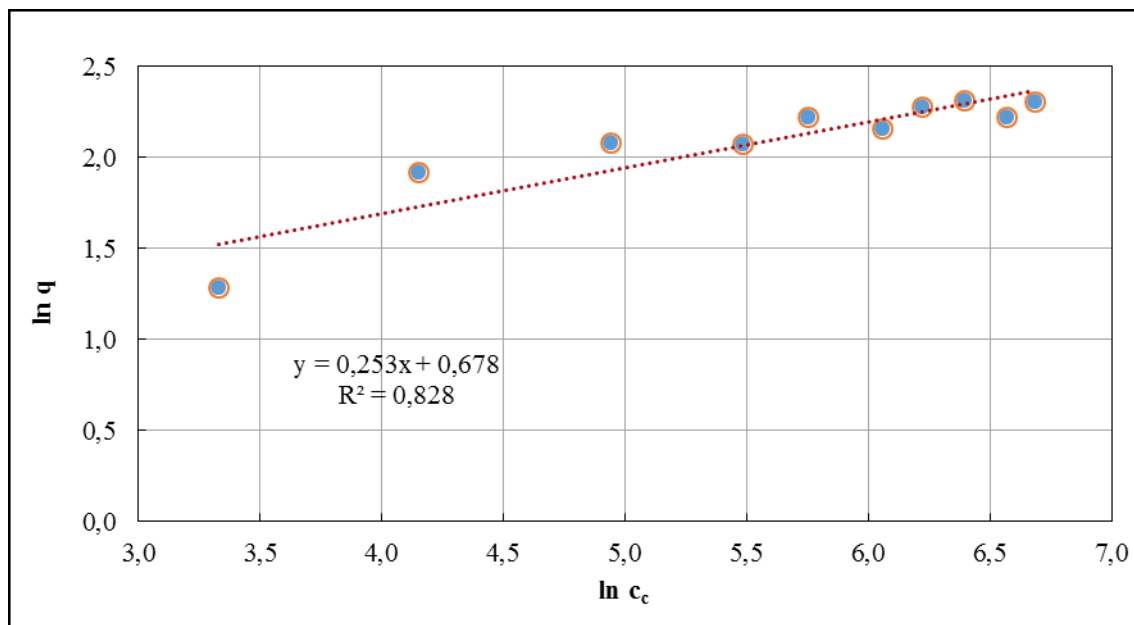
Obrázek 10: Lineární Langmuirova izoterma biosorpce Cr (VI) pomocí chemicky modifikovaných pecek meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; $\text{pH} = 1,1$; 150 otáček za minutu, $t = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; chemická modifikace 2-M HCl; doba aktivace 15 min; kontaktní čas 180 min)

Z lineárního závislosti c_e/q na c_e Langmuirova modelu byly zjištěny konstanty potřebné pro výpočet nelineární závislosti rovnovážné sorpční kapacity q na rovnovážné koncentraci adsorbátu v roztoku c_e , která vypovídá o shodě experimentálně zjištěných sorpčních kapacit s teoretickými. Z následujícího grafu (Obrázek 11) je sice patrné, že průběh obou křivek je celkem shodný, ale na druhou stranu jsou patrné určité odlišnosti a křivka vyjadřující nelineární závislost rovnovážné sorpční kapacity q na rovnovážné koncentraci adsorbátu v roztoku c_e má spíše sinusoidní tvar.



Obrázek 11 Nelineární Langmuirova izoterma biosorpce Cr (VI) pomocí chemicky modifikovaných pecek meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; $\text{pH} = 1,1$; 150 otáček za minutu, $t = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; chemická modifikace 2-M HCl; doba aktivace 15 min; kontaktní čas 180 min)

Na níže uvedeném grafu (Obrázek 12) je zobrazena Freundlichova lineární adsorpční izoterma pro Cr (VI). Graf byl opět vytvořen z experimentálně zjištěných dat za pomoci metody nejmenších čtverců na přímce. Hodnota spolehlivosti regrese R^2 je 0,828 je $< 0,95$, takže tento model není možné aplikovat na získaná adsorpční data.



Obrázek 12 Freundlichova lineární adsorpční izoterma biosorpce Cr (VI) pomocí chemicky modifikovaných pecek meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; $\text{pH} = 1,1$; 150 otáček za minutu, $t = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; chemická modifikace 2-M HCl; doba aktivace 15 min; kontaktní čas 180 min)

Závěr: Korelační koeficient lineární rovnovážné Langmuirovy izotermy (0,992) byl mnohem vyšší než v případě lineární Freundlichovy adsorpční izotermy (0,828). Experimentální data proto vykazují nejlepší korelaci s lineárním Langmuirovým modelem. Vypočtená maximální hodnota sorpční Q_{\max} se shodují s experimentální hodnotou rovnovážné sorpční kapacity.

7 ZÁVĚR

Biosorpce je ekonomicky méně finančně náročnou metodou odstranění těžkých kovů z vodného prostředí. Materiálem používaným k odstranění může být odpadní materiál, který je ve srovnání s komerčními metodami z ekonomického hlediska nízkorozpočtový a navíc je tato metoda relativně jednoduchá.

Hlavním cílem závěrečné práce bylo otestovat možnost využití pecek meruněk (*Prunus armeniaca*) jako možného potencionálního biosorbentu pro likvidaci Cr (VI) z vodného prostředí. Tento biosorbent se jeví jako optimální, neboť je z ekologického hlediska jej možné klasifikovat jako odpadní biomasu a z ekonomického hlediska jako nízkonákladový biosorbent. Zabýval jsem se zde hlavními faktory, které mohou ovlivnit biosorpci, jmenovitě chemická modifikace, velikost částic, vliv pH, vliv teploty. Nejlepší výsledky zjištěné na základě těchto studií pak byly využity v rámci studia rovnováhy procesu biosorpce.

Vzhledem k zjištěným výsledkům se jeví biosorbent se **zrnitostní frakcí $> 0,5$ mm**, který byl aktivován **kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ po dobu 15 min.** Tyto experimentální výsledky tak jasně potvrdily tezi, že čím menší je zrnitostní frakce biosorbentu, tím je daná biosorpční vlastnost vyšší.

Co se týče optimálních podmínek biosorbentu pro likvidaci Cr (VI) z vodného prostředí, jeví se jako nejlepší možný dosažený výsledek **hodnota $\text{pH} = 1,1$** , což potvrzuje přítomnost a zároveň charakteristiku chromu jako aniontu, kde adsorpce může být brána v úvahu pouze v kyselém prostředí.

Teplota se nijak závažněji neprojevuje na průběh biosorpce. Ve studovaném úzkém teplotním rozsahu 293 - 313 K (tj. 20 - 40 °C) probíhá reakce samovolně. Bude mít slabě exotermní charakter. Zvyšování teploty tedy nebude mít proto velký význam, což je výhodné pro praxi, protože se tak nenavýší náklady na úpravu biosorbentu.

V rámci studia rovnováhy biosorpce byly adsorpční údaje popsány pomocí dvou modelů: Langmuirovy a Freundlichovy adsorpční izotermy. Na základě Langmuirova modelu, který byl prakticky použitelný pro popis adsorpčních dat studovaného biosorbentu, bylo zjištěno, že pecky meruněk sice nemají tak dobrou biosorpční kapacitu pro nižší koncentrace sorbátu, ale mají na druhou stranu zase schopnost sorbovat Cr (VI)

v širokém koncentračním rozmezí tj. od 100 mg l^{-1} do téměř 800 mg l^{-1} . Na biosorpčním procesu se patrně bude podílet v těchto případech částečně fyzikální sorpce.

Pokud bychom se soustředili na vývoj detoxikace vody a odpadní vody za pomoci nízkonákladových adsorbentů, konkrétně na odpadní biomasu, tak právě ony ve srovnání se standartními komerčními metodami poskytují mnohem více výhod, byť největší z nich je snadnost metody biosorpce a téměř nulové náklady na biosorbent, což ve své finální podstatě přispívá k ochraně životního prostředí. Vše je samozřejmě odvislé od experimentálních podmínek.

Proto doporučuji, aby se další výzkum tohoto biosorbentu aplikoval v praxi, kde se používají kolonové reaktory, kde se daný biosorbent přidá do kolony. Zde by se mohl aplikčně odzkoušet biosorbent ve vodě.

Seznam použité literatury

- [1] WANG, Lawrence K., Jiaping Paul CHEN, Yung-Tse HUNG a Nazih K. SHAMAS. *Heavy metals in the environment*. United States of America, Boca Raton: CRC Press, 2009. ISBN 978-1-4200-7316-4.
- [2] BHATNAGAR, Amit a Mika SILLANPAA. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*. 2010, 2-3, č. 157.
- [3] MAVROS, P., A.C. DANIILIDOU, N.K. LAZARIDIS a L. STERGIOU. Colour removal from aqueous solutions. Part I. Flotation. *Environmental Technology*. 1994, roč. 7, č. 15. DOI: 10.1080/09593339409385467.
- [4] RAHMAN, Reza M., Seher ATA a Graeme J. JAMESON. Froth recovery measurements in an industrial flotation cell. *Minerals Engineering*. 2013, vol. 53, s. 193-202. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.08.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687513002537>
- [5] BOLTO, Brian, David DIXON, Rob ELDRIGE, Simon KING a Kathryn LINGE. Removal of natural organic matter by ion exchange. *Water Research*. 2002, roč. 36, č. 20.
- [6] ZOUBOULIS, A.I., N.K. LAZARIDIS a A. GROHMAN. Toxic metals removal from waste waters by upflow filtration with floating filter medium. I. The case of zinc. *Separation Science and Technology*. 2002, roč. 37, č. 2.
- [7] SHEN, Hai a Yi-Tin WANG. Biological reduction of chromium by E. Coli. *Journal of Environmental Engineering*. 1994, roč. 120, č. 3.
- [8] LAPARA, Timothy M., Allan KONOPKA, Cindy H. NAKATSU a James E. ALLEMAN. Thermophilic aerobic wastewater treatment in continuous-flow bioreactors. *Journal of Environmental Engineering*. 2000, roč. 126, č. 8.
- [9] BELL, J., J.J. PLUMB, C.A. BUCKLEY a D.C. STUCKEY. Treatment and decolorization of dyes in an anaerobic baffled reactor. *Journal of Environmental Engineering*. 2000, roč. 126, č. 11.
- [10] SZPYRKOWICZ, Lidia, Jeremi NAUMCZYK a Francesco ZILIO-GRANDI. Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes. *Water Research*. 1995, roč. 29, č. 2

- [11] PALA, A. a E. TOKAT. Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Research*. 2002, roč. 36, č. 11.
- [12] LIN, Yen-Hui, Chih-Lung WU, Hsin-Lung LI a Chih-Hao HSU. Verification of model for adsorption and reduction of chromium(VI) by *Escherichia coli* 33456 using chitosan bead as a supporting medium. *Applied Mathematical Modelling*. 2011, vol. 35, issue 6, s. 2736-2751. DOI: 10.1016/j.apm.2010.12.004.
- [13] KAUL, S.N., Tapas NANDY, L. SZPYRKOWICZ, A. GAUTAM a D.R. KHANA. *Waste Water Management: With Special Reference to Tanneries*. New Delhi: Discovery Publishing House, 2005. ISBN 81-7141-918-6.
- [14] DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice: from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001, roč. 93, č. 1.
- [15] BACKHAUS, Wolfgang Klaus, Erwin KLUMPP, Hans-Dieter NARRES a Milan Johann SCHWUGER. Adsorption of 2,4-Dichlorophenol on Montmorillonite and Silica: Influence of Nonionic Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001, vol. 242, issue 1, s. 6-13. DOI: 10.1006/jcis.2001.7781.
- [16] OKOLO, B., C. PARK a M.A. KEANE. Interaction of phenol and chlorophenols with activated carbon and synthetic zeolites in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000, roč. 226, č. 2.
- [17] METES, A., D. KOVACEVIC, D. VUJEVIC a S. PAPIC. The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks. *Water research*. 2004, roč. 38, 14-15.
- [18] MOTSI, T., N.A. ROWSON a M.J.H. SIMMONS. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*. 2009, roč. 92, 1-2.
- [19] WANG, Shaobin a Yuelian PENG. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2010, roč. 156, č. 1.
- [20] RIVERA-UTRILLA, J. a M. SANCHEZ-POLO. Adsorption of 1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid on activated carbon in the presence of Cd(II), Cr(III), and Hg(II). Importance of electrostatic interactions. *Langmuir*. 2003, roč. 19, č. 26.
- [21] WANG, C.-K. a S.-E. LEE. Evaluation of granular activated carbon adsorber design criteria for removal of organics based on pilot and small-scale studies. *Water Science and Technology*. 1997, roč. 35, č. 7.

- [22] AL-DEGS, Y., M.A.M. KHRAISHEH, S.J. ALLEN a M.N.A. AHMAD. Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons. *Separation Science and Technology*. 2001, roč. 36, č. 1.
- [23] PEREIRA, M.F.R., S.F. SOARES, J.J.M. ORFAO a J.L. FIGUEIREDO. Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon*. 2003, roč. 41, č. 4.
- [24] GOMEZ, V., M.S. LARRECHI a M.P. CALLAO. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*. 2007, roč. 69, č. 7.
- [25] PIRBAZARI, M., B.N. BADRIYHA a R.J. MILTNER. GAC adsorber design for removal of chlorinated pesticides. *Journal of Environmental Engineering*. 1991, roč. 117, č. 1.
- [26] FOO, K.Y. a B.H. HAMEED. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, roč. 175, 1-3.
- [27] GABALDON, G., P. MARZAL, J. FERRER a A. SECO. Single and competitive adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} onto a granular activated carbon. *Water Research*. 1996, roč. 30, č. 12.
- [28] GABALDON, G., P. MARZAL, A. SECO a J.A. GONZALES. Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Separation Science And Technology*. 2000, roč. 35, č. 7.
- [29] SÁNCHEZ-POLO, M., J. RIVERA-UTRILLA a J.A. GONZALES. Adsorbent-adsorbate interactions in the adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Hg}(\text{II})$ on ozonized activated carbons. *Environmental Science and Technology*. 2002, roč. 36, č. 7.
- [30] BAO, M.L., D. SANTIANNI, K. BARBIERI, D. BURRINI a F. PANTANI. Removal of bromate ion from water using granular activated carbon. *Water Research*. 1999, roč. 33, č. 13.
- [31] HUANG, W.J. a Y.L. CHENG. Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate. *Separation and Purification Technology*. 2008, roč. 59, č. 1.
- [32] MAHMUDOV, Rovsan a Chin Pao HUANG. Perchlorate removal by activated carbon adsorption. *Separation and Purification Technology*. 2010, roč. 70, č. 3.

- [33] URANAO, Kohei, Eiji YAMAMOTO, Masato TONEGAWA a Koichi FUJIE. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Water Research*. 1991, roč. 25, č. 12.
- [34] SOTELO, J.L., G. OVEJERO, J.A. DELGADO a I. MARTÍNEZ. Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC. *Water Research*. 2002, roč. 36, č. 3.
- [35] AHMED, W a R.N. RAM. Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent. *Environmental Pollution*. 1992, roč. 77, č. 1. [39]
- [36] BACKHAUS, W.K., E. KLUMP, H.-D. NARRES a M.J. SCHWUGER. Adsorption of 2,4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: Influence of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001, roč. 242, č. 1.
- [37] MORIGUCHI, T., K. YANO, M. TAHARA a K. YAGUCHI. Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001, roč. 283, č. 2.
- [38] SAAD, R., S. HAMOUDI a K. BELKACEMI. Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized mesoporous silicas. *Journal of Porous Materials*. 2008, roč. 15, č. 3.
- [39] WANG, H., J. KANG, H. LIU a J. QU. Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption. *Journal of Environmental Sciences*. 2009, roč. 21, č. 11.
- [40] KU, Young a Hwei-Mei CHIOU. The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2002, roč. 133, 1-4.
- [41] SINGH, T.S. a K.K. PANT. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology*. 2004, roč. 36, č. 2.
- [42] NAIYA, T.K., A.K. BHATTACHARYA a S.K. DAS. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, roč. 333, č. 1.
- [43] KASPRZYK-HORDERN, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2004, roč. 110, 1-2.

- [44] MORENO-CASTILLA, C. a J. RIVERA-UTRILLA. Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase. *MRS Bulletin*. 2001, roč. 26, č. 11.
- [45] SHUKLA, A., Y.-H. ZHANG, P. DUBEY, J.L. MARGRAVE a S.S. SHUKLA. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2002, roč. 95, 1-2.
- [46] BABEL, S. a T.A. KURNIAWAN. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, roč. 97, 1-3.
- [47] AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*. 2005, roč. 40, 3-4.
- [48] CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*. 2006, roč. 97, č. 9.
- [49] MOHAN, D. a C.U. PITTMAN JR. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Bioresource Technology*. 2006, roč. 137, č. 2.
- [50] AHMARUZZAMAN, Md. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008, roč. 143, 1-2.
- [51] SUD, D., G. MAHAJAN a M.P. KAUR. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*. 2008, roč. 99, č. 14.
- [52] DEMIRBAS, A. a M.P. KAUR. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, roč. 167, 1-3.
- [53] RAFATULLAH, Mohd., Othman SULAIMAN, Rokiah HASHIM a Anees AHMAD. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, roč. 177, 1-3.
- [54] ZHANG, Li.Y. a F.-R. XIU. Arsenic (V) removal from aqueous system using adsorbent developed from a high iron-containing fly ash. *Science of the Total Environment*. 2009, roč. 407, č. 21.

- [55] GUPTA, V.K., M. GUPTA a S. SHARMA. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud - An aluminium industry waste. *Water Research*. 2001, roč. 35, č. 5.
- [56] NAMASIVAYAM, C. a K. RANGANATHAN. Waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater. *Environmental Pollution*. 1993, roč. 82, č. 3.
- [57] OLIVIERA, D.Q.L, M. GONCALVES, L.C.A OLIVIERA a L.R.G. GUILHERME. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, roč. 151, č. 1.
- [58] FATHIMA, N.N., R. ARAVINDHAN, J.R. RAO a B.U. NAIR. Solid waste removes toxic liquid waste: Adsorption of chromium(VI) by iron complexed protein waste. *Environmental Science and Technology*. 2005, roč. 39, č. 8.
- [59] LOW, K.S. a C.K. LEE. Chrome Waste as Sorbent for the Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solution. *Environmental Technology*. 1995, roč. 16, č. 1.
- [60] REHMAN, A., F.R. SHAKOORI a A.R. SHAKOORI. Uptake of heavy metals by a ciliate, *Tachysoma pellionella*, isolated from industrial effluents and its potential use in bioremediation of toxic wastewater. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2006, roč. 77, č. 3.
- [61] KADUKOVÁ, J., E. VIRČÍKOVÁ. Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. *Environment International*. 2005, roč. 31, č. 2.
- [62] KLIMENKO, N.A., R.M. MARUTOVSKY, V.V. PIDLISNYUK, L.V. NEVINNAYA, S.K. SMOLIN, J. KOHLMAN a K.-H. RADEKE. Biosorption processes for natural and wastewater treatment - Part I: Literature Review. *English Life Science*. 2002, roč. 2, č. 10.
- [63] RESOURCE MANAGEMENT & RECOVERY: AlgaSORB© Biological Sorption. *RESOURCE MANAGEMENT & RECOVERY: BIO-RECOVERY SYSTEMS, INC.* [online]. 2010 [cit. 2014-03-10]. Dostupné z: <http://www.clu-in.org/products/site/complete/resource.htm>
- [64] TUNALI, S., I. KIRAN a T. AKAR. Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. *Minerals Engineering*. 2005, roč. 18, č. 7.

- [65] VEGOLIO, F. a F. BEOLCHINI. Removal of metals by biosorption: A review. *Hydrometallurgy*. 1997, roč. 44, č. 4.
- [66] NOURBAKHS, M., Y. SAG, D. OZER, Z. AKSU, T. KUTSAL a A. CAGLAR. A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial waste waters. *Process Biochemistry*. 1994, roč. 29, č. 1.
- [67] SUDHA, B.R. a T.E. ABRAHAM. Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. *Water Research*. 2002, roč. 36, č. 5.
- [68] SRIVIDYA, Kondapalli a Kaustubha MOHANTY. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: Equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*. 2009, roč. 155, č. 3.
- [69] MOHANTY, K., M. JHA, B.C. MEIKAP a M.N. BISWAS. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*. *Chemical Engineering Journal*. 2006, roč. 117, č. 1.
- [70] SARI, A. a M. TUZEN. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2008, roč. 160, 2-3.
- [71] VOLESKY, Bohumil. Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. *FEMS Microbiology Reviews*. 1994, roč. 14, č. 4.
- [72] WANG, X.S., Y.P. TANG a R.T. SHENG. Kinetics, equilibrium and thermodynamics study on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using low cost adsorbent Alligator weed. *Chemical Engineering*. 2008, roč. 148, č. 1.
- [73] VOLESKY, B. *Sorption and Biosorption*. BV Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec. 2003. 316 s. ISBN 0-9732983-0-8.
- [74] VOLESKY, Bohumil. Biosorption and me. *Water Research*. 2007, roč. 41, č. 18.
- [75] AKSU, Z. a G. DONMEZ. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*. 2003, roč. 50, č. 8.
- [76] AKSU, Z. a G. DONMEZ. Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters. *Process Biochemistry*. 2006, roč. 41, č. 4.

- [77] GADD, G.M. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2009, roč. 84, č. 1.
- [78] Pertile E.: Využití nízkonákladových materiálů k odstranění Cr (VI) z vodného roztoku. Habilitační práce. VŠB TU-O. 2014. 144 s.
- [79] KADUKOVÁ, J., VIRČÍKOVÁ, E. *Minerálne biotechnologie III Biosorpcia kovov z roztoku*. VŠB –TU Ostrava: Ediční středisko VŠB - TUO, 2003. 91 s. ISBN 80-248-0244-9.
- [80] RUŽOVIČ, T. *Biosorpce těžkých kovů. Bakalářská práce*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Hornicko - geologická fakulta, 2009. 60 s.
- [81] VOLESKY, Bohumil a K.H. CHONG. Metal biosorption equilibria in a ternary system. *Biotechnology and Bioengineering*. 1996, roč. 49, č. 6.
- [82] VOLESKY, Bohumil, T.A. DAVIS a A. MUCCI. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*. 2003, roč. 37, č. 18.
- [83] KRATOCHVIL, David a Bohumil VOLESKY. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*. 1988, roč. 16, č. 7.
- [84] SAHA, Bidyut a Chris ORVIG. *Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents*. Coordination Chemistry Reviews. Amsterdam: Elsevier, 2010, roč. 254, č. 23-24), 2959-2972.
- [85] AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of Heavy Metals. *Research Journal Of Chemistry And Environment*. 2003, vol. 7, no. 4, s. 108-112
- [86] Balan C. *et al*: Removal of kadmium (II) from aqueous solutions by sphagnum moss peat: equilibrium study. *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 7, no. 1, 2008, 17-23 s.
- [87] ESPOSITO, A., F. PAGNANELLI, A. LODI, C. SOLISIO a F. VEGOLIO. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: An equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy*. 2001, roč. 60, č. 2.
- [88] XU, H., Y. LIU a J.H. TAY. Effect of pH on nickel biosorption by aerobic granular sludge. *Bioresource Technology*. 2006, roč. 97, č. 3.

- [89] OFOMAJA, A.E. a Y.-S. HO. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, roč. 139, č. 2.
- [90] VOLESKY, Bohumil a Z.R. HOLAN. Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science and Technology*. 1996, roč. 30, č. 1.
- [91] VOLESKY, Bohumil, Ilana ALDOR a Eric FOUREST. Desorption of cadmium from algal biosorbent. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1995, roč. 73, č. 4.
- [92] BABEL, S. a T.A. KURNIAWAN. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*. 2004, roč. 54, č. 7.
- [93] JAIN, M., V.K. GARG, K. KADIRVELU. Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, roč. 162, č. 1.
- [94] PARK, D., Y.-S. YUN a J.M. PARK. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 2010, roč. 15, č. 1.
- [95] GUPTA, S. a B.V. BABU. Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics, and regeneration studies. *Journal of Environmental Management*. 2009, roč. 90, č. 10.
- [96] MICHALAK, I., K. CHOJNACKA a A. WITEK-KROWIAK. State of the art for the biosorption process - A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2013, roč. 170, č. 6.
- [97] ALLURI, H.K., S.R. RONDA, V.S. SETTALLURI, B. JAYAKUMAR SINGH, V. SURYANARAYANA a P. VENKATESHWAR. Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *African Journal of Biotechnology*. 2007, roč. 6, č. 25.
- [98] WANG, J. a C. CHEN. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review (*.Biotechnology Advances*. 2006, roč. 24, č. 5.
- [99] CHRISTOPHER, T. a M.E. WAYNE. Copper ion removal by almond shell carbons and commercial carbons: batch and column studies. *Separation Science Technology*. 2002, roč. 37, č. 10.

- [100] SOLEIMANI, M. a T. KAGHAZCHI. Activated Hard Shell of Apricot Stones: A Promising Adsorbent in Gold Recovery. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008, roč. 16, č. 1.
- [101] WAFWOYO, W., C.W. SEO a W.E. MARSHALL. Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1999, roč. 74, č. 11.
- [102] NGUYEN, C., A. AHMADPOUR a D.D. DO. Effects of gasifying agents on the characterization of nut shell-derived activated carbon. *Adsorption Science Technology*. 1995, roč. 12, č. 11.
- [103] TSAI, W.T., C.Y. CHANG, S.Y. WANG, C.F. CHANG, S.F. CHIEN a H.F. SUN. Utilization of agricultural waste corn cob for the preparation of carbon adsorbent. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*. 2001, roč. 36, č. 5.
- [104] KHALID, N., S. AHMAD, A. TOHEED a J. AHMED. Potential of rice husks for antimony removal. *Applied Radiation and Isotopes*. 2000, roč. 52, č. 1.
- [105] WANG, L.-H. a C.-I. LIN. Adsorption of lead(II) ion from aqueous solution using rice hull ash. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2008, roč. 47, č. 14.
- [106] ZAFAR, M.N., R. NADEEM a M.A. HANIF. Biosorption of nickel from protonated rice bran. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, roč. 143, 1-2.
- [107] NAMASIVAYAM, C. a D. SANGEETHA. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, roč. 135, 1-3.
- [108] PARAB, H., S. JOSHI, N. SHENOY, A. LALI, U.S. SARMA a M. SUDERSANAN. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith. *Process Biochemistry*. 2006, roč. 41, č. 3.
- [109] NAMASIVAYAM, C., D. KAVITHA. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*. 2002, roč. 54, č. 1.

- [110] OLIVEIRA, L.C.A., E. PEREIRA, I.R. GUIMARAES, A. VALLONE, M. PEREIRA, J.P. MESQUITA a K. SAPAG. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, roč. 165, 1-3.
- [111] REFFAS, A., V. BERNARDET, B. DAVID, L. REINERT, M. BENCHEIKH LEHOCINE, M. DUBOIS, N. BATISSE a L. DUCLUAX. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, roč. 175, 1-3.
- [112] BAEK, Mi-Hwa, Christianah Olakitan IJAGBEMI, Se-Jin O a Dong-Su KIM. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, roč. 176, 1-3.
- [113] KAWAHARA, Y., K. YAMAMOTO, H. WAKISAKA, K. IZUTSU, M. SHIOYA, T. SAKAI, Y. TAKAHARA a N. ISHIBASHI. Carbonaceous adsorbents produced from coffee lees. *Journal of Materials Science*. 2009, roč. 44, č. 4.
- [114] FRANCA, A.S., L.S. OLIVIERA a M.E. FERREIRA. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*. 2009, roč. 249, č. 1.
- [115] REŇÁK, David. *BUNĚČNÁ STĚNA* [online]. 2005 [cit. 2014-03-13]. Dostupné z: http://botanika.bf.jcu.cz/stech/anatomie/bunecna_stena.pdf
- [116] *Rostlinná buňka* [online]. 2004 [cit. 2014-03-13]. Dostupné z: <http://www.biology.webz.cz/bunka.php>
- [117] *Stavba buněčné stěny* [online]. 2011 [cit. 2014-03-13]. Dostupné z: <http://www.botanika.upol.cz/atlas/anatomie/anatomieCR10.pdf>
- [118] HŘÍČOVSKÝ, I.: *Meruňky a broskvoně*. Bratislava: 2004. 88s. ISBN 80-07-01228-1
- [119] Meruňka obecná. *Atlas rostlin.cz* [online]. 2010 [cit. 2014-03-13]. Dostupné z: <http://ovoce-zelenina.atlasrostlin.cz/merunka-obecna>
- [120] McCANCE, Widdowson's: *The Compositions of Foods*. Royal Society of Chemistry Cambridge and Food Standard Agency. 2002. 554 s. ISBN 978-0-85404-428-3.

- [121] *Apricot (Seeds inside Pits)* [online]. 2010 [cit. 2014-03-13]. Dostupné z: http://www.donaleaplantbrokers.com/_borders/Poisonous%20Invasive%20Plants/TP%20-%20Fruit%20Pit%20DIAGRAM.jpg
- [122] *Integrovaný registr znečištění: Chrom a jeho sloučeniny* [online]. 2013 [cit. 2014-01-05]. Dostupné z: <http://irz.cz/node/60>
- [123] Toxicological profile: Chromium: Chemical and physical information. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* [online]. 2014 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7-c4.pdf>
- [124] Case Studies in Environmental Medicine (CSEM): Chromium Toxicity. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* [online]. 2008 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/chromium/docs/chromium.pdf>
- [125] LOYAUX-LAWNICZAK, S, P LECOMTE a J EHRHARDT. Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: Redox Processes and immobilization in soils. *Environmental Science and Technology*. 2001, č. 4.
- [126] VAIPOULOU, Eleni a Petros GIKAS. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review. *Water Research*. 2012, roč. 46, č. 3.
- [127] ALIMONTI, Alessandro, Francesco PETRUCCI, Michael KRACHLER, Beatrice BOCCA a Sergio CAROLI. Reference values for chromium, nickel and vanadium in urine of youngsters from the urban area of Rome. *Journal of Environmental Monitoring*. 2000, č. 4. DOI: 10.1039/b001616k.
- [128] PACYNA, J.M. a E.G. PACYNA. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Review*. 2001, roč. 9, č. 4.
- [129] Chrom a jeho sloučeniny. *Registr povinností* [online]. 2012 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislative/Chrom.pdf>
- [130] GÓMEZ, V. a M.P. CALAO. Chromium determination and speciation since 2000. *Trends in Analytical Chemistry*. 2006, roč. 25, č. 10.
- [131] CRUMP, C., K. CRUMP a E. HACK. Dose-response and risk-assessment of airborne hexavalent chromium and lung cancer mortality. *Risk Anal*. 2003, roč. 23, č. 6.

- [132] PARK, R.M. a L.T. STAYNER. A search for thresholds and other nonlinearities in the relationship between hexavalent chromium and lung cancer. *Risk Anal.* 2006, roč. 26, č. 1.
- [133] PARK, R.M., L.T. STAYNER a J.F. BENA. Hexavalent chromium and lung cancer in the chromate industry: A quantitative risk assessment. *Risk Anal.* 2004, roč. 24, č. 5.
- [134] Chromium (VI) compounds. *International Agency for Research on Cancer: World Health Organization* [online]. 2010 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-9.pdf>
- [135] BARAL, A. a R.D. ENGELKEN. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Environmental Science and Policy.* 2002, roč. 5, č. 2.
- [136] TEWARI, N., P. VASUVEDAN a B.K. GUHA. Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*. *Biochemical Engineering Journal.* 2005, roč. 23, č. 2.
- [137] KIMBROUGH, D.E., Y. COHEN, A.M. WINER, L. CREELMAN a C. MABUNI. A critical assessment of chromium in the environment. *Environmental Science and Technology.* 1999, roč. 29, č. 1.
- [138] U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency For Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Chromium* [online]. 2012 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp7.pdf>
- [139] Chrom. *Arnika* [online]. 2010 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://arnika.org/chrom>
- [140] KHAMBHATY, Yasmin, Kalpana MODY, Shaik BASHA a Bhavanth JHA. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal.* 2009, roč. 145, č. 3
- [141] HAN, X., Y.S. WONG, M.H. WONG a N.F.Y TAMA. Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate *Chlorella miniata*. *Journal of Hazardous Materials.* 2007, roč. 146, 1-2.
- [142] TUNALI, S., I. KIRAN a T. AKAR. Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. *Minerals Engineering.* 2005, roč. 18, č. 7.

- [143] MAHMOUD, M.E., A.A. YAKOUT, S.B. AHMED a M.M. OSMAN. Speciation, selective extraction and preconcentration of chromium ions via alumina-functionalized-isatin-thiosemicarbazone. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, roč. 158, 2-3.
- [144] MAHMOUD, Mohamed E., Amr A. YAKOUT, Somia B. AHMED a Maher M. OSMAN. Chromium speciation, selective extraction and preconcentration by alumina-functionalised 2-pyridenecarboxylaldehyde thiosemicarbazone. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2008, roč. 88, č. 14.
- [145] ZHANG, N., J.S. SULEIMAN, M. HE a B, HU. Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. *Talanta*. 2008, roč. 75, č. 14.
- [146] IDRIS, A., E. MISRAN, N. HASSAN, A.A. JALIL a C.E. SENG. Modified PVA-alginate encapsulated photocatalyst ferro photo gels for Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, 227-228, č. 15.
- [147] MOZUMDER, Md.S.I., Md.M.R. KHAN a Md.A. ISLAM. Kinetics and mechanism of Cr(VI) adsorption onto tea-leaves waste. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2008, roč. 3, č. 4.
- [148] DUBEY, S.P. a K. GOPAL. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, roč. 145, č. 3.
- [149] MEMON, J.R., S.Q. MEMON, M.I. BHANGER, A. EL-TURKI, K.R. HALLAM a G.C. ALLEN. Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2009, roč. 70, č. 1.
- [150] ANANDKUMAR, J., B. MANDAL. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, roč. 168, 2-3
- [151] WU, Y.-W., J. ZHANG, J.-F. LIU, L. CHEN, Z.-L. DENG, M.-X. HAN, X.-S. WEI, A.-M. YU a Zhang H.-L. Fe₃O₄@ZrO₂ nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples. *Applied Surface Science*. 2012, roč. 258, č. 18.

- [152] SAYGI, K.O., M. TUZEN, M. SOYLAK a L. ELCI. Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, roč. 153, č. 3.
- [153] NARIN, I., A. KARS a M. SOYLAK. A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, roč. 150, č. 2.
- [154] TUZEN, M. a M. SOYLAK. Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, roč. 129, 1-3.
- [155] SHANKER, Arun K., Carlos CERVANTES, Herminia LOZA-TAVERA a S. AVUDAINAYAGAM. Chromium toxicity in plants. *Environment International*. 2005, roč. 31, č. 5.
- .

Seznam tabulek

Tabulka 1: Nejdůležitější vazebné skupiny v procesu biosorpce, převzato a upraveno z [74].....	13
Tabulka 2: Taxonomické zařazení meruňky obecné [118].....	22
Tabulka 3: Obsah živin a prvků obsažených v plodu meruněk [120]	23
Tabulka 4: Výsledky chemické modifikace pecek meruněk (<i>Prunus armeniaca</i>) kyselinou HCl o koncentraci 2 mol l ⁻¹ pro různé zrnitostní frakce, dobu aktivace;.....	40
Tabulka 5: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) modifikované biomasy pecek meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; $c_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo 2-M HCl; doba aktivace 15 min; doba sorpce 180 min)	42
Tabulka 6: Konstanty izotermických modelů a korelační koeficienty adsorpce Cr (VI) chemicky modifikovanými peckami meruněk.....	45

Seznam obrázků

Obrázek 1: Složení biosorbentu <i>Prunus armeniaca</i> [121].....	24
Obrázek 2: Nakládání s chromem a jeho sloučeninami v průmyslu České republiky, převzato z [129]	28
Obrázek 3: Hypotetický model dopravy chromu v buňce rostlin, převzato a upraveno z [155].....	30
Obrázek 4: Biosorbent pecky meruněk (<i>Prunus armeniaca</i>) před mechanickou úpravou	31
Obrázek 5: Třepací inkubátor typ IKA KS 4000i control	32
Obrázek 6: Schéma metodiky úpravy biosorbentu	33
Obrázek 7: Spektrofotometrický přístroj HACH LANGE GmbH	38
Obrázek 8: Vliv velikosti částic chemicky modifikovaných pecek meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; $c_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; $t = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; 2-M HCl; doba aktivace 15 min).....	41
Obrázek 9: Vliv hodnoty pH na odstranění Cr (VI) chemicky modifikovanými peckami meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; $c_i = 100 \text{ mg l}^{-1}$; 150 otáček za minutu; $t = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; chemická modifikace 2-M HCl doba aktivace 15 min)	43

Obrázek 10: Lineární Langmuirova izoterma biosorpce Cr (VI) pomocí chemicky modifikovaných pecek meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; pH = 1,1; 150 otáček za minutu, $t = 25 \pm 2$ °C; chemická modifikace 2-M HCl; doba aktivace 15 min; kontaktní čas 180 min)..... 46

Obrázek 11 Nelineární Langmuirova izoterma biosorpce Cr (VI) pomocí chemicky modifikovaných pecek meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; pH = 1,1; 150 otáček za minutu, $t = 25 \pm 2$ °C; chemická modifikace 2-M HCl; doba aktivace 15 min; kontaktní čas 180 min 46

Obrázek 13 Freundlichova lineární adsorpční izoterma biosorpce Cr (VI) pomocí chemicky modifikovaných pecek meruněk ($c_s = 20 \text{ g l}^{-1}$; pH = 1,1; 150 otáček za minutu, $t = 25 \pm 2$ °C; chemická modifikace 2-M HCl; doba aktivace 15 min; kontaktní čas 180 min)..... 47